



Joana Roumeliotis Sampaio Figueira

Licenciatura em Engenharia de Materiais

Desenvolvimento de filmes finos ecológicos, à base de óxidos de vanádio, para aplicações termoeletrônicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof.^a Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira, Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Joana Filipa Quintino Loureiro, Pós-Doc do Centro de Investigação em Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges, Professor Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor Hugo Manuel Brito Águas, Professor Auxiliar no Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Doutora Elvira Maria Correia Fortunato, Professora Catedrática no Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Doutora Joana Quintina Loureiro, Pós-Doc do Centro de Investigação em Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2014



Joana Roumeliotis Sampaio Figueira

Licenciatura em Engenharia de Materiais

Desenvolvimento de filmes finos ecológicos, à base de óxidos de vanádio, para aplicações termoeletrônicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof.^a Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira, Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Joana Filipa Quintino Loureiro, Pós-Doc do Centro de Investigação em Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges, Professor Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor Hugo Manuel Brito Águas, Professor Auxiliar no Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Doutora Elvira Maria Correia Fortunato, Professora Catedrática no Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Doutora Joana Quintina Loureiro, Pós-Doc do Centro de Investigação em Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa



Setembro de 2014

Desenvolvimento de filmes finos ecológicos, à base de óxidos de vanádio, para aplicações termoeleétricas

Copyright © 2014 – Joana Roumeliotis Sampaio Figueira e Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível de desenvolver sem o apoio permanente do excelente grupo de investigação na área dos materiais termoelétricos, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa.

Outro fator crucial foi a disponibilidade de sistemas, equipamentos e técnicos especializados, quer por parte do CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais), quer por parte do CEMOP (Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronics and Processes), e também do meu próprio departamento DCM (Departamento de Ciência dos Materiais), onde tive o prazer de estudar estes últimos anos.

Queria ainda deixar uma palavra de agradecimento a todos os Outros que me ajudaram nesta longa etapa pois, por vezes, o simples apoio moral e a descomplexa companhia fazem a diferença.

“You know, time flies...
And the rebels, one day, they all go quiet.
Ain't no money, ain't nobody that can buy you peace of mind.”

(Vaya Con Dios)

“And if the cloud bursts, thunder in your ear
You shout and no one seems to hear
And if the band you're in starts playing different tunes,
I'll see you on the dark side of the moon.”

"I can't think of anything to say except...
I think it's marvellous! HaHaHa!"

(Roger Waters)

Sumário

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as propriedades termoelétricas de filmes finos à base de óxidos de vanádio, materiais não tóxicos e abundantes no nosso planeta.

Foram depositados filmes de óxido de vanádio e óxido de vanádio com metal (crômio, níquel e titânio), através de dois tipos de evaporação térmica.

Após deposição, efetuada sem aquecimento do substrato, as amostras foram recozidas, seguindo diferentes metodologias, de modo a estudar a influência de tratamentos térmicos nas propriedades termoelétricas.

O melhor valor de Power Factor (PF) obtido para filmes de óxidos de vanádio foi de $2,89 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$, com $S = -40,45 \mu\text{V/K}$.

Os filmes de óxido de vanádio com metal mostraram que o titânio e o crômio induziam a inversão do sinal do óxido, passando o conjunto a ser do tipo-p, enquanto que com níquel continuava a ser do tipo-n. O melhor PF foi de $3,97 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$, encontrado numa amostra de óxido de vanádio com crômio, com $S = +45,17 \mu\text{V/K}$.

De modo a avaliar outros possíveis caminhos de investigação, foram também produzidos filmes a partir de suspensões de dióxido de vanádio com óxido de grafeno. Concluiu-se que os filmes apresentavam propriedades termoelétricas, dependentes da proporção de ambos em solução, e que o seu coeficiente de Seebeck é positivo.

Palavras-chave: termoeletricidade, óxido de vanádio, filmes finos, efeito de Seebeck, evaporação térmica

Abstract

The main goal of this thesis was to evaluate the thermoelectric properties of vanadium oxide based thin films, as they are non-toxic and abundant materials on Earth.

Thin films of vanadium oxide and metal vanadium oxide (chromium, nickel and titanium) were deposited by two types of thermal evaporation techniques.

After deposition (without substrate heating), the samples were annealed, through dissimilar methods, in order to study the influence of heat treatments in the thermoelectric properties.

The best Power Factor (PF) value obtained, for vanadium oxide films, was $2,89 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$, with $S = -40,45 \mu\text{V/K}$.

When adding a metallic layer to the vanadium oxide films, different behaviors were observed. Titanium and chromium induces a p-type behavior, while with nickel the oxide remains n-type. The best PF of $3,97 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ was found in a sample with vanadium oxide and chromium, with $S = 45,17 \mu\text{V/K}$.

In order to assess other possible research paths, films made of vanadium dioxide suspensions and graphene were tested. First results have shown that the films exhibit thermoelectric properties which are dependent on the VO_2 :graphene oxide ratio and the Seebeck coefficient is positive.

Keywords: thermoelectricity, vanadium oxide, thin films, Seebeck effect, thermal evaporation

Índice de Conteúdos

1	Introdução teórica.....	1
1.1	Termoeletricidade.....	1
1.2	Figura de mérito e Power Factor	2
1.3	Tipos de materiais	3
1.4	Processos de otimização.....	4
1.5	Os dispositivos termoeletricos.....	4
1.6	Aplicações de dispositivos TE	5
2	Materiais e métodos.....	7
3	Resultados e discussão	9
3.1	Estudo da condução térmica de diferentes substratos	9
3.2	Cálculo do Power Factor (PF)	10
3.3	Óxido de vanádio.....	11
3.3.1	Deposição dos filmes por evaporação térmica resistiva	11
3.3.2	Deposição dos filmes por evaporação térmica assistida por canhão de elétrons	13
3.4	Multicamadas metal/óxido de vanádio.....	16
3.4.1	Óxido de vanádio depositado por evaporação térmica resistiva.....	16
3.4.2	Óxido de vanádio depositado por e-beam	18
3.5	Elementos termoeletricos de óxido de vanádio e grafeno	21
4	Conclusões e perspectivas futuras.....	25
4.1	Perspectivas futuras.....	26
5	Referências bibliográficas	27
6	Anexos.....	29

Índice de figuras

Figura 1.1 - Esquema de um termopar (adaptado de [3]).....	1
Figura 1.2 - a) Relação entre o ZT e os parâmetros Seebeck, condutividades elétrica e térmica [4]; b) Eficiência dos materiais TE em função da temperatura no lado quente (adaptado de [8]).....	2
Figura 1.3 - Abundância relativa dos elementos químicos da tabela periódica (adaptado de [18])	4
Figura 1.4 - Esquema de um dispositivo TE do tipo vertical (adaptado de [3]).....	4
Figura 1.5 – Dispositivo TE em substrato flexível [13]	5
Figura 3.1 - Variação da temperatura em função da distância planar à fonte de calor, para diferentes substratos	9
Figura 3.2 - Esquema da amostra com contatos planares para caracterização elétrica e termoelétrica	10
Figura 3.3 – Dois exemplos de curvas de ΔV em função de ΔT , para a determinação do coeficiente de Seebeck, neste caso de duas amostras de Cr:VO ₂ , com a indicação do valor de Seebeck obtido	10
Figura 3.4 – Difratogramas das amostras “D”, em função da espessura.....	12
Figura 3.5 – Difratogramas das amostras “H” e “L”, em função da espessura	13
Figura 3.6 - Influência do tempo de recozimento em amostras de óxido de vanádio (taxa de 1 Å/seg)	15
Figura 3.7 – Influência do recozimento nas amostras de óxido de vanádio depositado com uma taxa de 0,5 Å/seg.....	15
Figura 3.8 - Imagens obtidas por SEM, de amostras de óxido (e-beam 2, taxa de ~1 Å/seg), sendo:	16
Figura 3.9 - Influência do recozimento na cristalinidade de amostras de VO ₂ /Ni.	20
Figura 3.10 - Filme feito a partir da solução de VO ₂ /grafeno, 50%/50%	21
Figura 3.11 - Filme feito a partir da solução de VO ₂ /grafeno, 75%/50%	21
Figura 3.12 - Amostras com contatos.....	22
Figura 6.1 - Esquema ilustrativo do <i>set-up</i> utilizado na medição do potencial de Seebeck.....	30

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Propriedade elétricas e termoelétricas de filmes finos investigados	3
Tabela 2.1 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de amostras de metal/óxido de vanádio e apenas óxido de vanádio, com este depositado por evap. térmica resistiva (evaporadora), a partir de pós de VO ₂	7
Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de amostras de metal/óxido de vanádio e apenas óxido de vanádio, com este depositado por evap. térmica assistida por canhão de elétrons (e-beam 2), a partir de pós de VO ₂	7
Tabela 3.1 - Lista das amostras de VO ₂ depositado por evap. térmica resistiva, recozido num forno, ao ar	11
Tabela 3.2 - Resumo de resultados das amostras de óxido de vanádio obtidas por evaporação térmica resistiva de pós de VO ₂ e respectivos recozimentos com RTA, em vácuo	12
Tabela 3.3 - Resultados das amostras de óxido de vanádio depositado a uma taxa de 1Å/seg, por evap. térmica assistida por canhão de elétrons, a partir de pós de VO ₂	13
Tabela 3.4 - Resultados de amostras de VO ₂ depositado a uma taxa de 0,5Å/seg, por evap. térmica assistida por canhão de elétrons, a partir de pós de VO ₂	14
Tabela 3.5 - Resumo comparativo dos melhores resultados de recozimento das amostras de óxido de vanádio sobre uma camada metálica, em relação às amostras não recozidas (NR), sendo o óxido de vanádio depositado por evap. térmica resistiva, a partir de pós de VO ₂ , e os metais depositados por e-beam.	17
Tabela 3.6 - Resultados da resistência elétrica e do coeficiente de Seebeck para diferentes conjuntos de parâmetros do laser de redução	22
Tabela 4.1 - Resumos dos melhores resultados obtidos	26
Tabela 6.1 - Parâmetros de deposição utilizados nas amostras com a camada óxida depositada por evaporação térmica resistiva (evaporadora)	29
Tabela 6.2 - Parâmetros de deposição utilizados nas amostras com a camada óxida depositada por evaporação térmica assistida por canhão de elétrons (e-beam 2)	29
Tabela 6.3 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com crômio, com o óxido de vanádio depositado por evap. térmica resistiva, a partir de pós de VO ₂ , e Cr depositado no e-beam1	30
Tabela 6.4 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com titânio, com o óxido de vanádio depositado por evaporação térmica resistiva e Ti no e-beam1	31
Tabela 6.5 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com níquel, com um rácio de Ni:VO ₂ de 1:3,5	31
Tabela 6.6 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) e crômio, com um rácio de 1:5 (88nm de VO ₂ e 18nm de Cr)	31
Tabela 6.7 – Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) com titânio, a uma taxa de 0,5Å/seg, e uma espessura de 25nm de VO ₂ e 12nm de Ti.	32
Tabela 6.8 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) com níquel, com um rácio de Ni:VO ₂ de 1:4	32

Lista de abreviaturas

2D – duas dimensões

3D – três dimensões

ABS – acrilonitrilo-butadieno-estireno

Equip. – equipamento

Esp – espessura

Evap. – evaporação

PF – Power Factor

PI – poliamida

PLA – ácido polilático

SC – semicondutor

TE – termoelétrico/a

ZT – figura de mérito termoelétrica

Lista de símbolos

S – coeficiente de Seebeck

π – coeficiente de Peltier

χ – coeficiente de Thomson

σ – condutividade elétrica

ρ – resistividade elétrica

k – condutividade térmica

k_e – condutividade térmica eletrônica

k_f – condutividade térmica fotônica

ΔV – diferença de potencial elétrico

Δn – concentração de portadores

E_C – energia da banda de condução

E_F – energia do nível de Fermi

k_b – constante de Boltzman

q – carga elétrica de um elétron

T – temperatura

T_f – temperatura fria

T_q – temperatura quente

ΔT – diferença entre temperatura quente e temperatura fria

Lista de unidades

\AA – Angstrom

nm – nanómetro

m – metro

mbar – milibar

h – hora

min – minuto

seg – segundo

K – Kelvin

V – Volt

μV – microVolt

W – Watt

S – Siemens

$^{\circ}\text{C}$ – graus Celsius

1 Introdução teórica

1.1 Termoeletricidade

A conversão de energia térmica em energia elétrica, ou o fenómeno inverso, designa-se por termoeletricidade ou efeito termoelétrico (TE). Um material com características termoelétricas tem a capacidade de fornecer uma tensão elétrica, quando sujeito a um gradiente de temperatura, ou então, pelo efeito contrário, tem a capacidade de criar uma diferença de temperatura, entre as suas extremidades, se lhe for aplicada uma tensão. Este fenómeno pode ser usado para gerar eletricidade, medir ou mudar a temperatura de objetos e, uma vez que a direção do aquecimento/arrefecimento é determinada pela polaridade da tensão aplicada, pode também servir para controlar temperaturas.

A crescente demanda por sistemas com geração eficiente e duradoura de energia, sem a intervenção periódica do homem, como no caso das baterias, tem dirigido a investigação no sentido de encontrar dispositivos que sejam autónomos e que extraiam energia do próprio ambiente envolvente [1]. Um dispositivo termoelétrico tem a grande vantagem de poder aproveitar o calor desperdiçado por outros equipamentos ou materiais, tais como: automóveis, computadores e janelas, sendo por isso uma fonte de energia limpa. Apesar da eficiência de conversão de energia ser ainda muito baixa e os custos de produção serem relativamente elevados, prevê-se que esta tecnologia venha a ser intensamente utilizada no futuro. Por estas razões, esforços têm sido feitos no sentido de investigar novos materiais termoelétricos, mais eficientes, mais abundantes na natureza e menos tóxicos [2].

A termoeletricidade engloba três efeitos distintos, todos reversíveis: o de Seebeck, o de Peltier e o de Thomson. Subjacente a estes efeitos surge ainda o efeito de Joule, sendo este último irreversível.

O efeito de Seebeck ocorre quando uma diferença de potencial elétrico é induzida por um gradiente de temperatura. Como demonstrado na figura 1.1 [3], se dois fios metálicos, soldados em dois pontos, AB, tiverem esses mesmos pontos a temperaturas diferentes, T_q e T_f , criando-se um gradiente de temperatura ao longo dos fios, vai ser induzida uma diferença de potencial nos contatos do dispositivo [4].

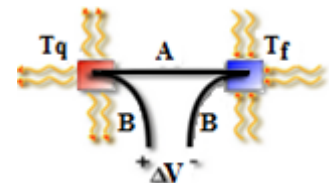


Figura 1.1 - Esquema de um termopar (adaptado de[3])

Este fenómeno acontece porque os eletrões tendem a fluir do lado quente para o lado frio, o que cria um potencial positivo no lado do contato quente, de modo a balancear este efeito e não haver transporte de corrente elétrica. Esta diferença de potencial, em circuito aberto, é chamada tensão de Seebeck e pode representar-se da seguinte forma [5]:

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \quad (\text{V}) \quad (\text{eq. 1})$$

onde S é o coeficiente de Seebeck e ΔT é a diferença de temperatura entre os terminais do material ($T_q - T_f$). Este coeficiente pode ainda ser calculado recorrendo às propriedades intrínsecas do material, como as energias da banda de condução, E_c , e de Fermi, E_F , e a concentração de portadores, Δn [5]:

$$S = \frac{k_B}{-q} \cdot \left[\frac{(E_c - E_F)}{k_B \cdot T} + \frac{\Delta n}{k_B \cdot T} \right] \quad (\text{V/K}) \quad (\text{eq. 2})$$

O sinal de S depende do tipo de material, pois os portadores maioritários podem ser diferentes. Para os materiais do tipo-p, o seu sinal é positivo (S_p) e, para materiais do tipo-n, é negativo (S_n) [5].

O efeito de Peltier, por sua vez, é o fenómeno oposto ao de Seebeck. Neste caso, é necessária a presença de uma corrente elétrica que vai reorganizar os portadores de carga, levando a que se crie um gradiente de temperatura no material, em função disso [4]. O facto de o elemento TE arrefecer num lado e aquecer no outro tem a ver com diferenças de energias de condução, entre o metal dos contatos e o material TE. Ou seja, se o eletrão precisar de mais energia para transitar entre bandas, vai buscá-la ao ambiente, arrefecendo a zona de transição. O contrário acontece se precisar de menos energia para

mudar de banda, havendo calor libertado para o ambiente [5]. Os coeficientes de Peltier e de Seebeck não são independentes um do outro, o que é demonstrado na relação de Kelvin (equação 3) [6]:

$$\pi = S \cdot T \quad (\text{V}) \quad (\text{eq. 3})$$

onde π é o coeficiente de Peltier e T a temperatura média entre os dois extremos.

A condução de calor, ao longo dos elementos de um par termoelétrico, na ausência de corrente elétrica, origina uma distribuição uniforme da temperatura em cada elemento. Se existir corrente, a distribuição de temperatura em cada elemento modifica-se, não inteiramente devido ao efeito de Joule, mas com uma variação adicional denominada efeito de Thomson. Este fenómeno depende do material que constitui o elemento e da sua temperatura média [7]. Os coeficientes de Thomson (χ) e de Seebeck também estão ligados, através da 2ª relação de Kelvin, representada pela equação 4 [4]:

$$\chi = T \cdot \frac{dS}{dT} \quad (\text{V/K}) \quad (\text{eq. 4})$$

1.2 Figura de mérito e Power Factor

A eficiência de um dispositivo TE pode ser avaliada através de um parâmetro adimensional, denominado figura de mérito termoelétrica, ZT , que é determinado através da seguinte equação 5 [2]:

$$ZT = \frac{S^2(T) \cdot \sigma(T) \cdot T}{k(T)} \quad (\text{eq. 5})$$

sendo σ a condutividade elétrica, T a temperatura absoluta e k a condutividade térmica. Por sua vez, a condutividade térmica é representada pela equação 6 [2]:

$$k = k_e + k_f \quad (\text{W/(m.K)}) \quad (\text{eq. 6})$$

onde k_e é a contribuição dos eletrões para a condutividade térmica e k_f a contribuição dos fonões (contribuição da rede cristalina). Ou seja, S , σ e k_e são parâmetros que estão relacionados com o transporte eletrónico, enquanto k_f é relativo ao transporte de fonões. Uma vez que estes parâmetros estão intrinsecamente ligados, como se vê pela figura 1.2 a) [4], não é fácil a otimização dos materiais.

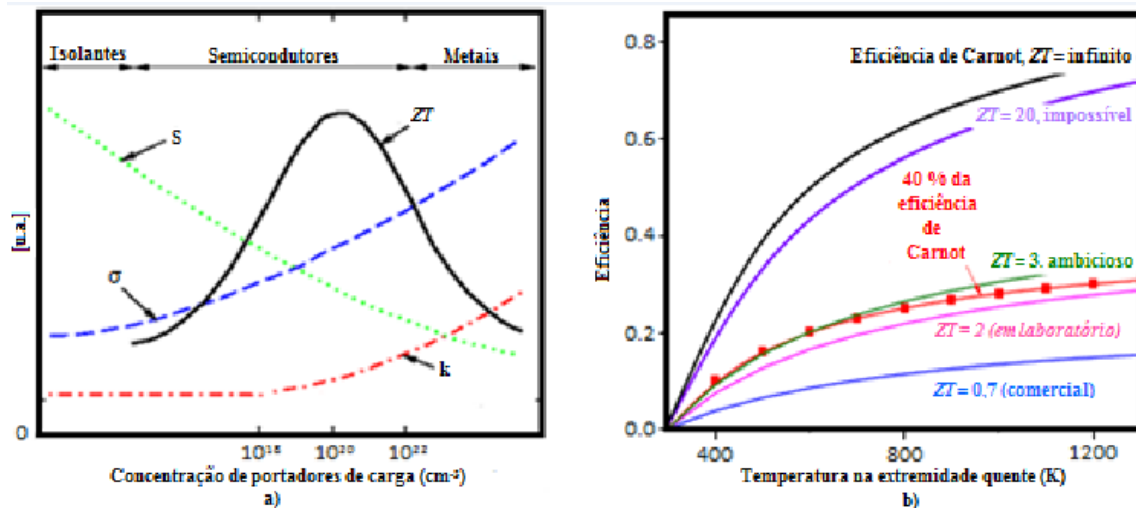


Figura 1.2 - a) Relação entre o ZT e os parâmetros Seebeck, condutividades elétrica e térmica [4]; b) Eficiência dos materiais TE em função da temperatura no lado quente (adaptado de [8])

As estratégias adotadas para aumentar o ZT passam por melhorar σ , dopando os materiais para aumentar a concentração de portadores, e pela redução de k_f , de modo a reduzir o escoamento de calor e manter o gradiente de temperatura, o que pode ser possível aumentando a dispersão dos fonões, introduzindo na rede átomos pesados, desordem ou criando grandes células unitárias [2][3].

As melhores figuras de mérito têm sido encontradas, por exemplo, em materiais semicondutores dopados, pois, sozinhos, os isolantes têm baixa condutividade elétrica e os metais têm baixo coeficiente de Seebeck e condutividade térmica relativamente alta, figura 1.2 a).

Para que os dispositivos TE se tornem competitivos, é necessário que o seu ZT seja próximo de 3, de modo a superarem 40% da eficiência de Carnot (valor atingido por dispositivos convencionais), figura 1.2 b) [8], o que atualmente não é tangível, pois grande parte dos materiais só atinge valores à volta de 1. No entanto, ainda não foram definidos limites teóricos para esta figura de mérito [8][9].

O gráfico da figura 1.2 b) realça ainda o facto de as propriedades TE dependerem da temperatura de funcionamento e, regra geral, os maiores ZT não se verificam para a temperatura ambiente. Ou seja, cada material TE há-de ter certas condições térmicas de operação ideais, o que faz com que a escolha dos materiais para construir os dispositivos dependa do tipo de aplicação pretendida [4].

Existe ainda um outro parâmetro de comparação entre materiais TE, designado Power Factor (PF), que é dado calculado através da seguinte equação 7:

$$PF = S^2 \cdot \sigma \text{ (W/(m.K}^2\text{))} \quad (\text{eq.7})$$

Ao contrário do ZT, este parâmetro não entra em conta com a condutividade térmica dos materiais, apenas com o coeficiente de Seebeck e a condutividade elétrica.

Como, durante este trabalho, não foram possíveis de medir as condutividades térmicas dos filmes produzidos, as amostras foram comparadas utilizando este último parâmetro apresentado.

1.3 Tipos de materiais

Os dispositivos TE podem ser constituídos por materiais 3D ou 2D (capítulo 1.5), sendo que os filmes finos TE estão mais direcionados para aplicações que envolvam baixas temperaturas e para dispositivos eletrónicos de pequeno consumo de potência [10]. Em termos de filmes finos (FF), para refrigeradores TE, os materiais mais utilizados são o telureto de antimónio (SC do tipo-p) e o telureto de bismuto (SC do tipo-n). Para geradores TE, o telureto de chumbo (SC do tipo-n) e o antimoniato de cobalto (SC do tipo-p) têm sido os mais estudados [11]. No entanto, muitos outros materiais têm sido investigados, vindo um resumo de alguns resultados relevantes na tabela seguinte.

Tabela 1.1 - Propriedade elétricas e termoelétricas de filmes finos investigados

Materiais TE (Filme Fino)	σ (S/m) @300K	S (μV/K)	ZT @ T(K) PF (W/(m.K²))
Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃ [12]	-	-	ZT=2.4@330K
ZnO:Ga (tipo-n) [13]	255x10 ²	-54	PF=7.5x10 ⁻⁵
SnO ₂ (tipo-n) [14]	10.4x10 ²	-255	PF=6.8x10 ⁻⁵
SnO ₂ :Fe (tipo-p) [14]	2.8x10 ⁻¹	1850	PF=9.7x10 ⁻⁷
V ₂ O ₅ (tipo-n) [15]	5.1	-500	ZT=1.3x10 ⁻³ @300K
AZO (ZnO:Al-98:2) [16]	4x10 ⁴	-100	ZT>0.1 @300K PF=4x10 ⁻⁴
V _x Cr _y O _z (tipo-p) [17]	3x10 ⁵	50	ZT=0.16@300K PF=8x10 ⁻⁴

Muitos dos materiais TE mais eficientes relatados, ou são tóxicos, ou são considerados materiais raros [8], como é o caso do Te e do Bi (ver figura 1.3). O material base escolhido para este trabalho foi o dióxido de vanádio pois, embora o vanádio, enquanto metal, seja tóxico, quando oxida perde a sua toxicidade. Para além disso, é um material relativamente abundante, bem como os metais utilizados na tentativa da sua otimização (figura 1.3).

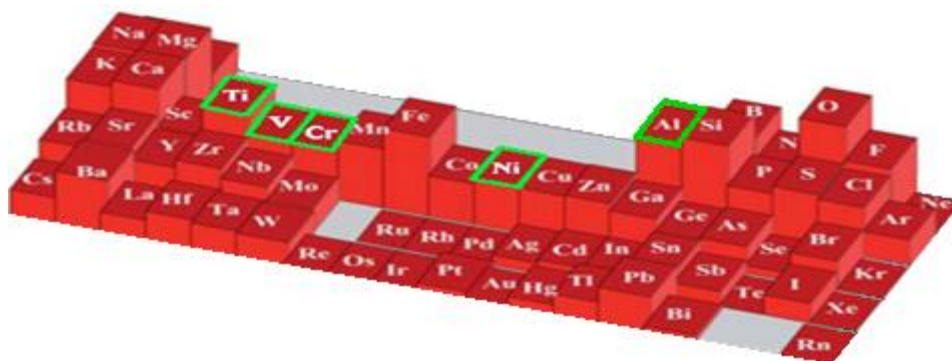


Figura 1.3 - Abundância relativa dos elementos químicos da tabela periódica (adaptado de [18])

1.4 Processos de otimização

Em materiais semicondutores, o coeficiente de Seebeck pode ser modelado através de uma dopagem apropriada. O objetivo é ter um tipo de portadores maioritário relativamente ao outro pois, se se misturar condução de elétrons e de buracos, as tensões de Seebeck tendem a anular-se [3]. Determinou-se que a densidade de portadores ideal é na gama de 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} , como se vê na figura 1.2 a), intervalo esse possível com semicondutores altamente dopados. [4]

Por exemplo, se partirmos de um óxido semiconductor, como o pentóxido de vanádio, poderemos dopá-lo com crómio e torná-lo um semiconductor do tipo-p altamente dopado [17], ou poderemos enveredar pela dopagem com sódio e ter um semiconductor tipo-n altamente dopado [19].

Outra forma de alterar as propriedades dos FF depositados é através de tratamentos térmicos. Os recozimentos podem aumentar a cristalinidade e uniformidade dos filmes amorfos, promovendo a nucleação de grãos, que vão influenciar a condução térmica dos fonões, diminuindo-a, pois existe dispersão nas suas fronteiras. Contudo, grãos demasiado grandes não são desejados, pois o número de fronteiras de grão diminui e a condutividade elétrica, a partir de certo ponto, começa a baixar [6]. Podem fazer-se recozimentos ao ar, em vácuo ou com recurso a gases inertes, como o argon, o hidrogénio ou o azoto.

1.5 Os dispositivos termoeétricos

Um dispositivo TE pode apresentar duas configurações distintas: a vertical e a planar. Neste trabalho foram produzidos elementos TE planares de filmes finos.

Independentemente do tipo de configuração, em geral, os dispositivos TE são constituídos por pares de dois tipos de materiais, um do tipo-n e outro do tipo-p, ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, como se vê na figura 1.4 [3]. Desta forma, quando se sujeita um dos lados de todos os pares a uma temperatura mais elevada que a do outro lado, a corrente pode fluir em série por todos os elementos e é somada a contribuição de tensão de cada um [4].

Uma grande diferença entre estes dois tipos de configuração é a direção do fluxo de calor, relativamente ao substrato. Enquanto que na configuração vertical o gradiente de temperatura se

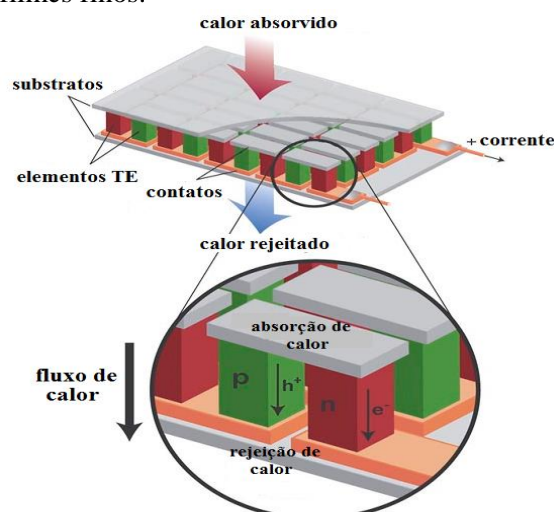


Figura 1.4 - Esquema de um dispositivo TE do tipo vertical (adaptado de [3])

estabelece através do material TE e do ar (que tem uma condutividade térmica baixa), na configuração planar, o gradiente estabelece-se através do material TE e do seu substrato, o que diminui o gradiente térmico, devido ao excesso de condução de calor pelo substrato. Outra grande diferença é a espessura dos materiais utilizados em cada uma das configurações sendo que, na vertical, são usados materiais espessos (3D) e, na planar, filmes finos (2D). Na configuração vertical, os materiais não poderiam ser de filme fino pois, ao longo da sua espessura não poderia ser estabelecido um gradiente de temperatura funcional.

A figura 1.4 é um exemplo de um módulo TE comercial típico, construído com uma estrutura vertical. Estes módulos são normalmente fechados por placas cerâmicas, que escoam o calor gerado e servem de isolantes elétricos. A caracterização comercial destes dispositivos passa pelos valores máximos de corrente, tensão, potência e gradiente de temperatura [11].

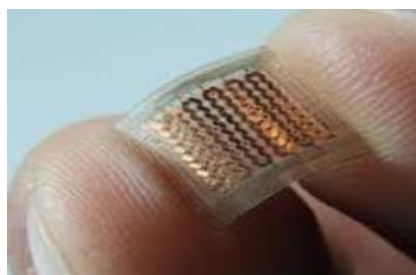


Figura 1.5 – Dispositivo TE em substrato flexível [13]

Os dispositivos planares, com filmes finos TE, permitem a escolha de substratos flexíveis, como ilustrado na figura 1.5 [20], possibilitando o seu enrolamento, aumentando a potência gerada por unidade de volume, e permitindo o seu uso em dispositivos flexíveis ou superfícies curvas [1]. A escolha do substrato depende da aplicação pretendida (se é flexível, se o ambiente vai ser de alta temperatura) e do tipo de processamento que a amostra irá sofrer (se vai ser recozida, se vai ser utilizado um sistema de alto vácuo). Um substrato deve ter baixa condutividade térmica e o coeficiente de expansão térmica deve ser da mesma ordem de grandeza do filme fino que suporta, reduzindo assim as tensões provocadas por etapas do processamento que envolvam temperatura [21]. Convém também referir que, se os filmes finos e os substratos utilizados forem transparentes, conseguem fazer-se dispositivos transparentes e flexíveis.

Embora as técnicas de produção possam ser mais complexas e dispendiosas, o uso de filmes finos permite uma grande poupança no volume de material utilizado e uma maior liberdade geométrica.

1.6 Aplicações de dispositivos TE

As aplicações termoelétricas podem ser subdivididas tendo em conta a direção da conversão de energia. Enquanto o efeito de Seebeck é responsável pela geração de energia elétrica a partir de gradientes de temperatura, o efeito de Peltier pode ser usado em dispositivos TE de arrefecimento/aquecimento [4].

A simplicidade, confiança, disponibilidade e ausência de ruído (bem como de partes móveis) dos dispositivos TE permitem a sua utilização em vários nichos de mercado, mesmo que a sua eficiência seja menor e o seu custo maior, relativamente aos processos mais convencionais. Os casos de equipamentos para missões espaciais, laboratório e aplicações médicas são exemplos disso [3][22]. Na área da indústria automóvel, estudos estão a ser feitos de modo a que os carros futuristas aproveitem o calor desperdiçado pelo radiador e pelos sistemas de exaustão, ou mesmo que tenham um mecanismo TE de aquecimento dos bancos. Já na área da informática, para que a velocidade dos processadores não sofra decréscimos, os dispositivos TE são uma hipótese para arrefecimento localizado [9]. Microgeradores termoelétricos podem ser usados em vários dispositivos de baixa potência, como aparelhos auditivos e relógios de pulso. Por exemplo, a Seiko and Citizen lançou recentemente no mercado um relógio de pulso TE de baixa potência [21]. A uma maior escala, algumas estações de pesquisa e de rádio nas regiões dos pólos são já equipadas com geradores TE [4].

2 Materiais e métodos

As amostras estudadas neste trabalho são de filmes finos de óxido de vanádio e óxido de vanádio com metal (Cr, Ti ou Ni), produzidos por evaporação térmica resistiva (sistema evaporadora) [11] e evaporação térmica assistida por canhão de elétrons (sistemas e-beam 1 e 2) [23], sem aquecimento do substrato. Os filmes foram depositados com diferentes taxas e espessuras e sujeitos a recozimentos posteriores de modo a estudar a sua influência nas propriedades das amostras. Os tratamentos térmicos realizados após a deposição dos filmes (sempre em vidro corning com 0,7mm de espessura) foram efetuados em diferentes atmosferas de recozimento (ar e vácuo), com diferentes temperaturas e durante diferentes períodos de tempo.

Os materiais evaporados para a deposição dos filmes foram: *pellets* de dióxido de vanádio (Super Conductor Materials, 99,9%), *pellets* de crómio (Plasmaterials, 99,95%), *pellets* de níquel (CERAC, 99,97%) e *pellets* de titânio (Super Conductor Materials, 99,9%). Os cadinhos utilizados nos sistemas de e-beam eram de grafite enquanto que os usados na evaporação térmica resistiva eram de tungsténio.

As tabelas 2.1 e 2.2 resumem os parâmetros de deposição utilizados para produzir cada filme (em anexo, encontram-se as tabelas 6.1 e 6.2, com mais detalhes), sendo que a sua espessura foi medida num perfilómetro Ambios XP-Plus 200 Stylus. Convém ainda referir que a pressão inicial da câmara de deposição esteve sempre na ordem dos 10^{-5} - 10^{-6} mbar.

Tabela 2.1 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de amostras de metal/óxido de vanádio e apenas óxido de vanádio, com este depositado por evap. térmica resistiva (evaporadora), a partir de pós de VO₂

		Amostras					
		Ti_VO ₂	Ni_VO ₂	Cr_VO ₂	VO _{2_1}	VO _{2_2}	VO _{2_3}
Óxido	Taxa (Å/seg)	~1					
	Espessura (nm)	40	35	29	25	42	7
Metal	Equipamento	e-beam 1					
	Material	Ti	Ni	Cr			
	Taxa (nm/seg)	~0,1	~0,03	~0,15			
	Espessura (nm)	11	10	15			

Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de amostras de metal/óxido de vanádio e apenas óxido de vanádio, com este depositado por evap. térmica assistida por canhão de elétrons (e-beam 2), a partir de pós de VO₂

	Amostras	Ni_VO ₂	Cr_VO ₂	Cr_VO ₂	Ti_VO _{2_r=0,5}	Ti_VO _{2_r=1}	VO _{2_r=0,5}	VO _{2_r=1}
Óxido	Taxa (Å/seg)	~1			~0,5	~1	~0,5	~1
	Espessura (nm)	65	87	74	25	40	71	74
Metal	Equipamento	e-beam 1						
	Material	Ni	Cr	Cr	Ti			
	Taxa (nm/seg)	~0,03	~0,04		~0,08			
	Espessura (nm)	16	18	16	12			

De modo a estudar a influência de tratamentos térmicos nas propriedades termoelétricas dos filmes finos produzidos, as amostras foram recozidas num forno Nabertherm L 3/11/B180, ao ar, a temperaturas entre os 300 e os 600°C e tempos de recozimento entre 1 a 2h, e num sistema de Rapid Thermal Annealing (RTA) ANNEALSYS AS-One, em vácuo, utilizando temperaturas dos 400 aos 600°C, variando os tempos de recozimento entre 5min e 1h. Este sistema permite aquecer amostras até aos 800°C, durante um máximo de 3h. No forno, a rampa de aquecimento foi de 1h e o arrefecimento foi feito naturalmente ao ar, tendo o forno permanecido fechado até se encontrar à temperatura ambiente. Já no RTA, a rampa de aquecimento foi aproximadamente de 25°C/s e o arrefecimento foi promovido pelo próprio sistema, sendo a temperatura ambiente atingida em poucos minutos.

A caracterização estrutural e morfológica das amostras foi realizada, respetivamente, num difratómetro de raios-X (PANalytical X'Pert PRO) e num microscópio eletrónico de varrimento (SEM-FIB Zeiss Auriga).

As amostras foram metalizadas com contatos de alumínio (Alfa, 99,99%) ou crómio, depositados por evaporação térmica resistiva, com uma espessura de 150nm, aproximadamente. Para isso, foram utilizadas máscaras feitas de acetato, fixadas com fita *Kapton*.

A resistência elétrica de cada amostra foi medida com um multímetro, após se terem verificado que os contatos eram ohmicos, e o coeficiente de Seebeck foi medido de acordo com o *set-up* descrito na referência [11], e esquematizado na figura 6.1, em anexo.

A avaliação da condução térmica dos substratos foi feita colocando uma das extremidades do substrato em contato com uma fonte de calor (elemento de peltier aquecido), enquanto a restante área ficava suspensa no ar. Com auxílio de uma câmara térmica FLIR SC305, foram anotadas as temperaturas ao longo do substrato e construídos gráficos de temperatura em função da distância à fonte de calor.

No sentido de investigar as propriedades termoelétricas de ligas de óxido de vanádio com grafeno, foram produzidos filmes, em substratos de acetato, por *drop-casting* de suspensões feitas a partir de pó de óxido de grafeno, obtido através do método descrito na referência [24], e pó de dióxido de vanádio, obtido através de moagem de *pellets*, em água desionizada. De modo a reduzir o óxido de grafeno [24], nas zonas mais homogêneas dos filmes fez-se incidir um LASER Universal Laser Systems VLS 3.50 (potência máxima=50W), no modo *raster*. Os contatos neste conjunto de amostras foram feitos com fita de carbono.

Esta abordagem foi feita porque, embora já tenham sido feitos estudos sobre as propriedades termoelétricas do grafeno sozinho, os resultados obtidos não foram suficientemente bons para aplicações práticas [24]. Como o grafeno tem uma condutividade elétrica relativamente elevada e o óxido de vanádio apresenta um valor de coeficiente de Seebeck relativamente alto, o objetivo foi avaliar a junção dos dois.

No entanto, uma vez que se pretendia realizar um estudo exploratório, e o perfilómetro disponível não permitia que a agulha utilizada na leitura fizesse o varrimento da superfície sem arrastar material, não foi considerado o controlo de espessura dos filmes.

3 Resultados e discussão

Na configuração planar, a eficiência dos dispositivos TE é bastante influenciada pela condutividade térmica dos substratos. O gradiente térmico formado no material TE, entre dois contatos planares, é determinado pela condutividade térmica do substrato e, portanto, a distância mínima entre elétrodos, que permita a determinação do coeficiente de Seebeck usando a câmara térmica, deve ser analisada. Por isso, foram realizadas medidas para determinação da variação da temperatura em função da distância planar, em diferentes substratos.

Os resultados das propriedades elétricas e termoelétricas dos filmes produzidos, bem como as suas caracterizações estruturais, são apresentados e discutidos neste capítulo.

3.1 Estudo da condução térmica de diferentes substratos

A figura 3.1 mostra a variação de temperatura nos diferentes substratos em função da distância planar à fonte de calor.

Vários tipos de aproximações aos dados experimentais obtidos foram feitas, tendo-se chegado à conclusão que a regressão exponencial assintótica era a que apresentava menor erro. A equação destas regressões depende da diferença entre a temperatura da fonte de calor e a temperatura ambiente ($T_i = T_q - T_{amb}$) e do tipo de substrato (parâmetro A), ver figura 3.1.

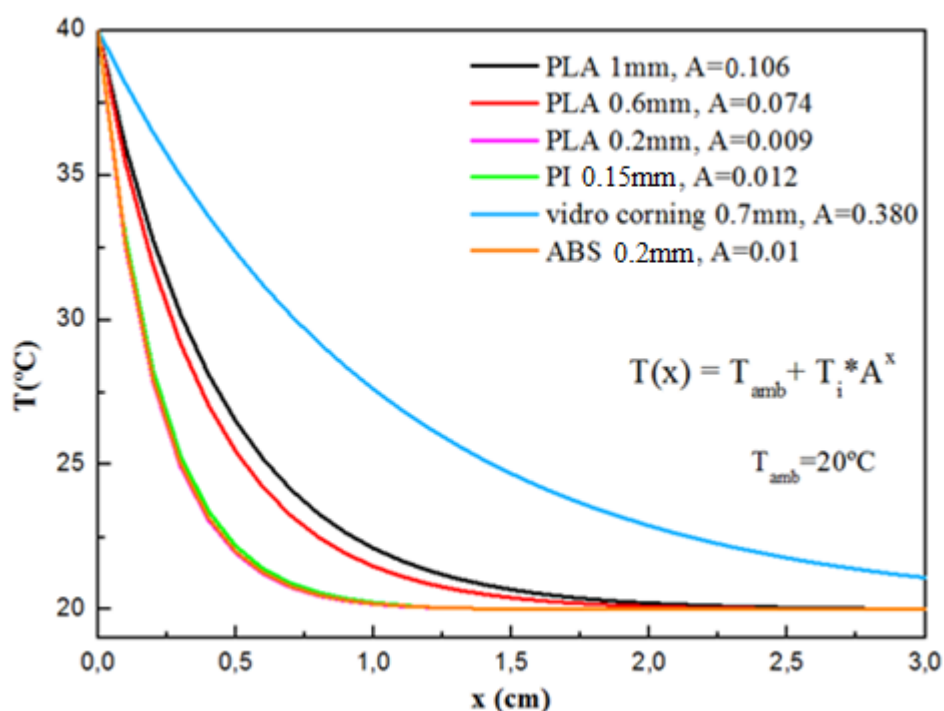


Figura 3.1 - Variação da temperatura em função da distância planar à fonte de calor, para diferentes substratos

Embora a curva do PLA (ácido polilático), de 0.2mm de espessura, seja impercetível por estar sobreposta à curva do ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), deste gráfico conclui-se que estes são os melhores materiais para serem utilizados como substratos em dispositivos planares pois são os que permitem maiores variações de temperatura numa menor distância (o que acontece quanto menor for o parâmetro “A”). Como seria de esperar, independentemente da influência do tipo de material, verifica-se que os substratos com menor espessura têm uma maior variação de temperatura com a distância, ou seja, apresentam uma menor condução térmica planar.

O interesse por este tipo de substratos poliméricos deve-se, não só à baixa condutividade térmica, mas também pela grande vantagem de possibilitarem a produção de dispositivos flexíveis. No entanto, uma vez que estes substratos não permitem recozimentos a temperaturas elevadas, o substrato escolhido para iniciar a produção de amostras neste trabalho foi o vidro *corning*.

3.2 Cálculo do Power Factor (PF)

Para calcular a condutividade elétrica das amostras produzidas, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{\text{separação}}{\text{largura} \times \text{espessura}} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (\text{eq.8})$$

Na figura 3.2, encontra-se um esquema de uma amostra metalizada, onde se indicam os parâmetros geométricos dos contatos, onde “s” é a distância de separação dos contatos (s=2mm) e “l” é a sua largura (l=4mm).

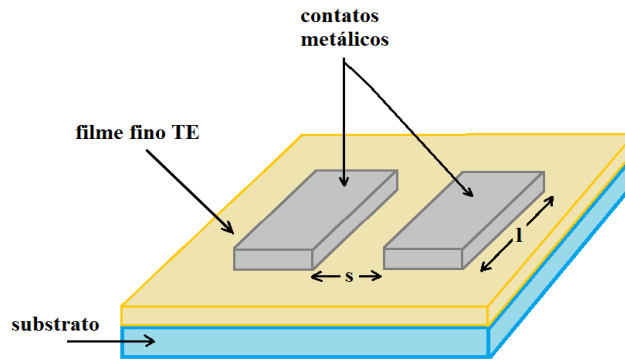


Figura 3.2 - Esquema da amostra com contatos planares para caracterização elétrica e termoelétrica

Na figura 3.3 mostra-se uma medida da variação da diferença de potencial (ΔV) em função do gradiente de temperatura aplicado entre os contatos metálicos (ΔT), para a determinação do coeficiente de Seebeck.

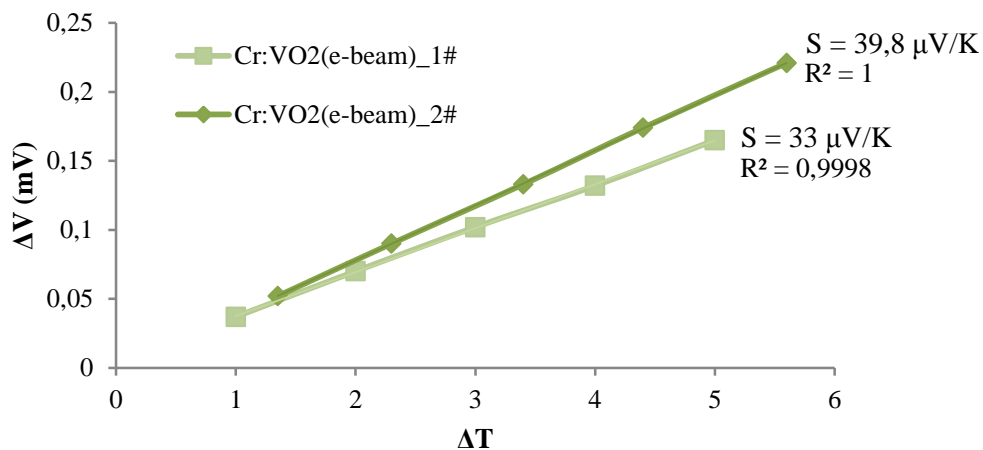


Figura 3.3 – Dois exemplos de curvas de ΔV em função de ΔT , para a determinação do coeficiente de Seebeck, neste caso de duas amostras de Cr:VO₂, com a indicação do valor de Seebeck obtido

Uma vez obtidos os valores de σ e S , é então possível calcular o Power Factor e proceder à comparação das amostras entre si.

3.3 Óxido de vanádio

As propriedades do óxido de vanádio têm sido estudadas noutras investigações [25], no entanto, neste trabalho, os filmes foram produzidos a partir de pó de VO_2 , em vez de V_2O_5 . O objetivo deste estudo foi determinar as propriedades termoeletricas de filmes de óxido de vanádio, produzidos por evaporação térmica resistiva e evaporação térmica assistida por canhão de eletrões. Uma vez que os filmes foram todos depositados sem aquecimento do substrato, foram realizados diversos tratamentos térmicos de modo a estudar a sua influência nas propriedades das amostras.

3.3.1 Deposição dos filmes por evaporação térmica resistiva

A fim de analisar o efeito da espessura nas propriedades termoeletricas, foram depositados filmes de óxido de vanádio por evaporação térmica resistiva, num substrato de $10\text{cm} \times 10\text{cm}$, com três espessuras diferentes. As amostras foram individualizadas (em pequenos quadrados), sendo cada uma identificada por uma letra maiúscula e um número, correspondentes ao recozimento e à espessura, respetivamente.

Na tabela 3.1 encontra-se um resumo das amostras produzidas após os tratamentos térmicos ao ar, especificando-se o tipo de recozimento e o material dos contatos.

Tabela 3.1 - Lista das amostras de VO_2 depositado por evap. térmica resistiva, recozido num forno, ao ar

Nome	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E1	E2	E3	F1	F2	F3
Esp. VO ₂ (nm)	25	42	71	25	42	71	25	42	71	25	42	71	25	42	71	25	42	71
Recozimento ao ar	1h@300°C			1h@400°C			1h@500°C			2h@500°C						1h@600°C		
Contato	Al									Al			Cr			Al		

As amostras produzidas apresentaram todas uma resistência elétrica muito elevada (incluindo a amostra não recozida), sendo apenas mensurável a resistência das amostras “D3” e “E3”, $17\text{M}\Omega$ e $2,14\text{M}\Omega$, respetivamente. Todas as outras amostras possuem resistências superiores a $20\text{M}\Omega$ (limite superior máximo de leitura do multímetro utilizado). Destas duas amostras, só na “E3” foi possível determinar o coeficiente de Seebeck, $S = -386\mu\text{V/K}$, o que corresponde a um $\text{PF} = 4,86 \times 10^{-7} \text{W/m.K}^2$. O sinal negativo de S indica que o material é do tipo-n, isto é, os portadores de carga são maioritariamente eletrões.

A metalização com contatos de crómio surgiu para se distinguir se a elevada resistência apresentada pelas amostras se devia apenas ao filme de óxido ou se estava relacionada com a interface formada entre o filme de óxido e o contato de alumínio. Embora o valor de resistência tenha sido menor no caso da metalização com crómio, a redução não foi significativa, pois continuou a ser na casa dos $\text{M}\Omega$ e, por isso, as metalizações seguintes voltaram a ser feitas com alumínio. De notar que, em ambas as metalizações, apenas se conseguiram medir as amostras mais espessas.

A influência da espessura dos filmes nas propriedades estruturais das amostras “D” está representada nos difratogramas da figura 3.4 (também válidos para as amostras “E”).

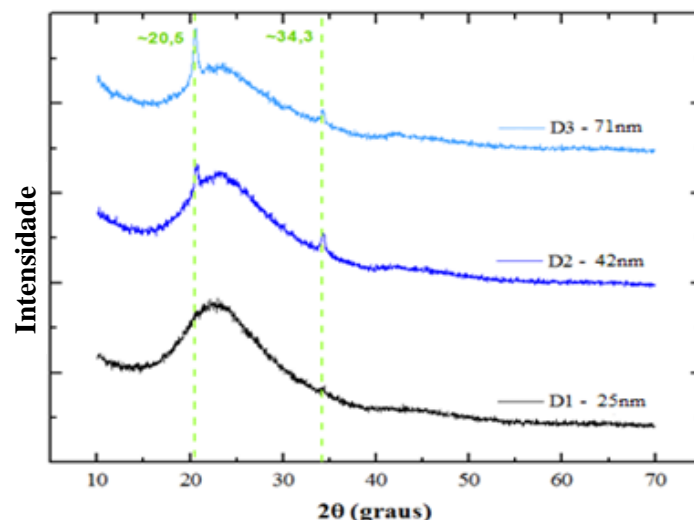


Figura 3.4 – Difratomogramas das amostras “D”, em função da espessura

Os difratogramas das amostras “D2” e “D3” apresentam dois picos correspondentes a VO_2 , 20.5° e 34.3° , no sistema cristalográfico ortorrômbico, correspondentes à difração dos planos (110) e (130), respectivamente, sendo os picos da amostra de maior espessura mais intensos. Tal está relacionado com o limite de detecção do equipamento que, pelo fato da medida de DRX ter sido realizada na configuração de Bragg-Brentano, dificulta a detecção de amostras muito finas. A bossa apresentada está relacionada com o substrato de vidro, que é amorfo.

As amostras “D1” e “D3” foram ainda analisadas através de SEM mas, como nada acrescentaram à interpretação dos resultados, as suas imagens foram omitidas deste documento.

O estudo das amostras que foram recozidas num sistema de RTA encontra-se resumido na tabela 3.2, especificando as respetivas condições de recozimento.

Tabela 3.2 - Resumo de resultados das amostras de óxido de vanádio obtidas por evaporação térmica resistiva de pós de VO_2 e respetivos recozimentos com RTA, em vácuo

Nome	H1	H2	H3	I1	I2	I3	J1	J2	J3	K1	K2	K3	L1	L2	L3
Esp. filmes (nm)	25	42	71	25	42	71	25	42	71	25	42	71	25	42	71
RTA	5min@400°C			5min@500°C			10min@500°C			20min@500°C			1h@500°C		
Resistência (Ω)	-			-	589k	214k	-	560k	186k	-	0,6M	0,48M	-	0,4M	5k

Os resultados mostram uma diminuição da resistência elétrica com o aumento da espessura dos filmes, bem como com o aumento da temperatura. No entanto, nenhuma apresentou uma variação de potencial termoelétrico em função do gradiente da temperatura suficientemente estável para se obter um valor de coeficiente de Seebeck. Assim, pode dizer-se que estas amostras não apresentam propriedades termoelétricas significativas.

Os conjuntos de amostras “H” e “L”, por terem as condições de recozimento mais distintas, foram também analisadas por DRX, figura 3.5.

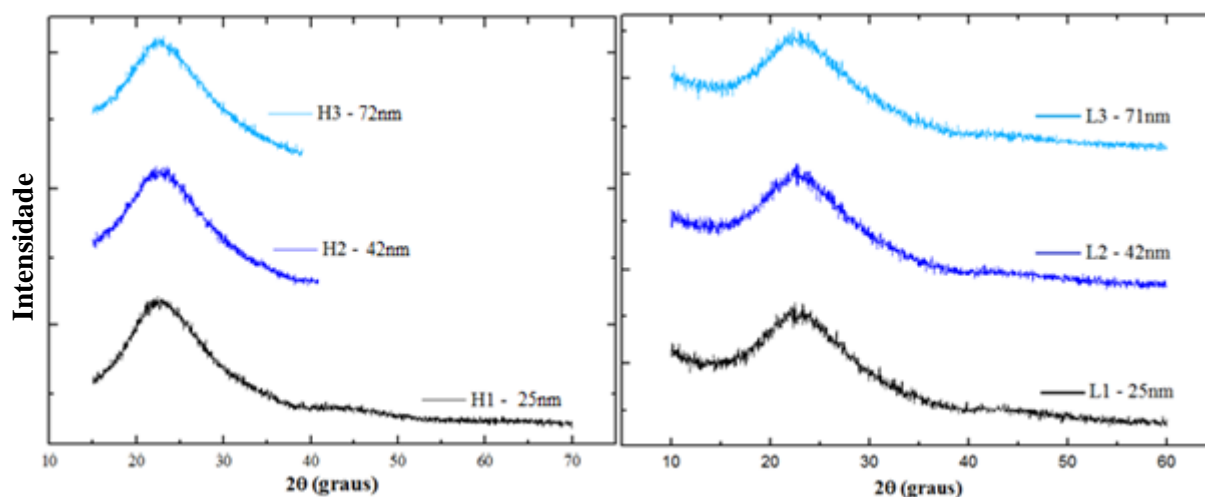


Figura 3.5 – Difractogramas das amostras “H” e “L”, em função da espessura

Nestes conjuntos de amostras “H” e “L”, apenas é visível uma bossa que, como referido anteriormente, está relacionada com o substrato de vidro e não com os filmes depositados. Deste modo, podemos inferir que os filmes produzidos são amorfos, mesmo depois do tratamento térmico 5 min a 400°C (“H”) ou 1h a 500°C (“L”). As amostras “H2” e “H3” não foram medidas na mesma gama de “H1” porque os picos de difração do VO₂ são expectáveis para 2θ abaixo dos 40° (como se viu na figura 3.4).

3.3.2 Deposição dos filmes por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões

Neste estudo, pretendeu-se verificar a influência da taxa de evaporação do óxido de vanádio nas propriedades termoelétricas dos filmes. Para isso, foram feitas duas deposições no sistema de evaporação térmica assistida por canhão de eletrões, de espessura semelhante, mas com taxas de deposição diferentes.

Os resultados obtidos para a taxa de deposição de 1Å/seg, estão apresentados na tabela 3.3 enquanto que os resultados correspondentes a uma taxa de deposição de 0.5Å/seg encontram-se na tabela 3.4. Ambos os filmes depositados apresentam uma espessura de ~70nm. Os recozimentos foram realizados no sistema de RTA, em vácuo, e estão indicados nas tabelas.

Tabela 3.3 - Resultados das amostras de óxido de vanádio depositado a uma taxa de 1Å/seg, por evap. térmica assistida por canhão de eletrões, a partir de pós de VO₂

ID	VO ₂ depositado no e-beam2 (rate=1Å/seg)					
Amostras	VO ₂ _r=1	VO ₂ _r=1_1	VO ₂ _r=1_2	VO ₂ _r=1_3	VO ₂ _r=1_5	VO ₂ _r=1_6
Recozimento (RTA)	NR	1h @500°C	40min @500°C	20min @500°C	20min @600°C	20min @400°C
R (Ω)	-	385	407	725	191	-
Condutividade (Ω.m) ⁻¹	-	1,77x10 ⁴	1,67x10 ⁴	9,38x10 ³	3,56x10 ⁴	-
Seebeck (μV/K)	-	-40,45	-39,49	-44,58	-15,4	-
PF (W/(m.K ²))	-	2,89x10 ⁻⁵	2,61x10 ⁻⁵	1,86x10 ⁻⁵	8,45x10 ⁻⁶	-

Tabela 3.4 - Resultados de amostras de VO₂ depositado a uma taxa de 0,5Å/seg, por evap. térmica assistida por canhão de elétrons, a partir de pós de VO₂

ID	VO ₂ depositado no e-beam2 (rate=0,5Å/seg)			
VO ₂	VO ₂ _r=0,5	VO ₂ _r=0,5_5#	VO ₂ _r=0,5_3#	VO ₂ _r=0,5_4#
Recozimento (RTA)	NR	1h@400°C	1h@500°C	20min@600°C
R (Ω)	-	-	1,9k	622
Condutividade (Ω.m)⁻¹	-	-	3,71x10 ³	1,13x10 ⁴
Seebeck (μV/K)	-	-	-25,9	-21,9
PF (W/(m.K²))	-	-	2,49x10 ⁻⁶	5,44x10 ⁻⁶

Os resultados indicam que a amostra não recozida apresenta uma resistência muito elevada e mesmo o recozimento a 400°C, durante 20 min, não é suficiente para promover a recristalização do filme. Este começa a recristalizar a 500°C, verificando-se que, com o aumento do tempo de recozimento, a resistência diminui, o que leva a concluir que a recristalização aumenta com o aumento do tempo de recristalização.

Porém, em termos de S, o valor mais elevado é obtido para tempos de recristalização inferiores. Tal pode dever-se à existência de grãos envoltos em material amorfo, o que contribui bastante para a dispersão de fonões (diminuindo a condutividade térmica) e, portanto, S é maximizado. Esta tendência também se verifica para temperaturas de recozimento maiores e mesmo tempo de recristalização. A resistência elétrica baixa consideravelmente, mas S diminui muito, acabando por dar origem a valores de PF inferiores. Provavelmente, tal deve-se ao facto dos grãos cristalinos serem bastante maiores, diminuindo as armadilhas para os elétrons e aumentando a condutividade elétrica, apesar da dispersão dos fonões diminuir também.

Por sua vez, nas amostras produzidas com taxa de evaporação menor, nota-se que a recristalização só é eficiente com tempos de recristalização elevados (1h) ou temperaturas mais elevadas (600°C).

Os difratogramas das amostras com melhores propriedades elétricas estão apresentadas nas figuras 3.6 e 3.7, onde se mostra a influência do recozimento nas amostras produzidas com as duas taxas de deposição em análise.

As amostras depositadas com uma taxa de deposição maior apresentam difratogramas sem picos, levando a concluir que os filmes seriam amorfos. No entanto, a técnica utilizada (Bragg-Brentano) pode não ter sido a mais adequada a este tipo de amostras (filme fino). Para a taxa de deposição mais baixa, embora a amostra não recozida se tenha apresentado amorfa, a amostra recozida 1h@500°C, apresentou picos correspondentes a V₂O₅ ortorrômbico, com os pico principais associados à difracção dos planos (001) e (002), o que indica um crescimento na direção perpendicular ao plano do substrato.

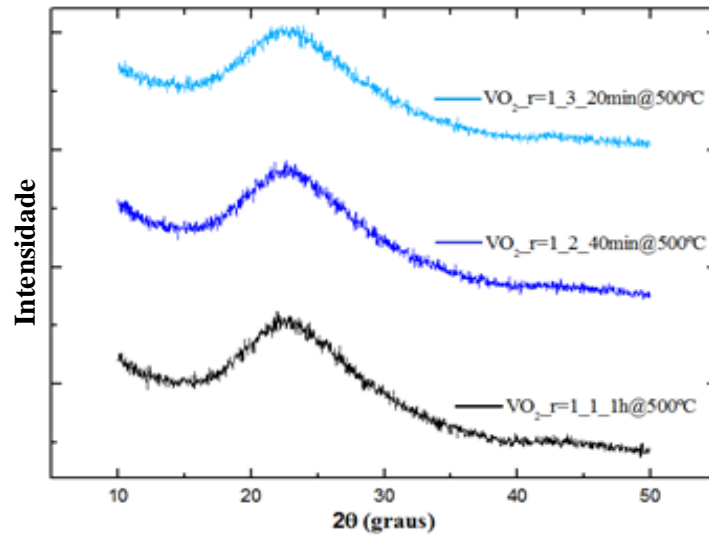


Figura 3.6 - Influência do tempo de recozimento em amostras de óxido de vanádio (taxa de 1 Å/seg)

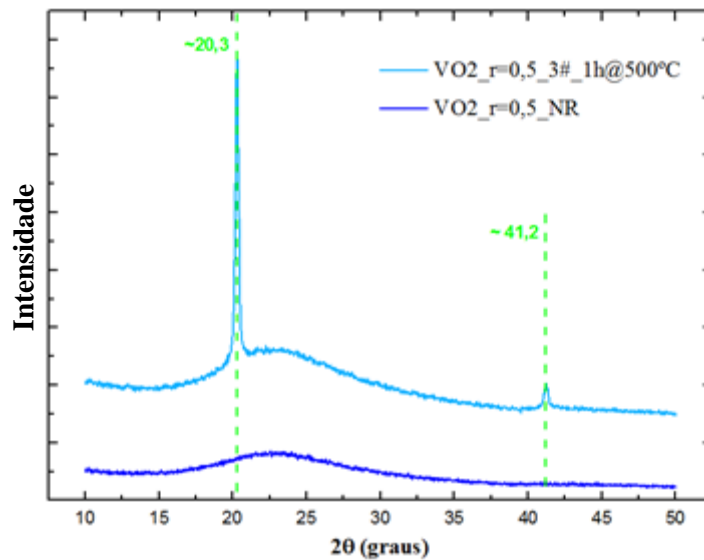


Figura 3.7 – Influência do recozimento nas amostras de óxido de vanádio depositado com uma taxa de 0,5 Å/seg

Para tentar perceber a evolução morfológica dos filmes com o recozimento, as amostras de óxido de vanádio, depositado com uma taxa de $\sim 1 \text{ Å/seg}$, foram analisadas por SEM, encontrando-se os resultados na figura 3.8. Quando se comparam estes resultados com os da referência [25], nota-se uma clara diferença de morfologia. Enquanto que os filmes de V_2O_5 depositados com pó de V_2O_5 apresentam uma estrutura laminar para esta temperatura de recozimento, no caso dos filmes aqui estudados, depositados com pó de VO_2 , a superfície apresenta grãos muito pequenos (quase imperceptíveis nas imagens de SEM)

Teria sido interessante fazer uma análise por SEM das amostras depositadas com uma taxa menor ($r=0,55 \text{ Å/seg}$), visto darem origem a difratogramas bem diferentes consoante o tipo de tratamento térmico, mas tal não foi possível.

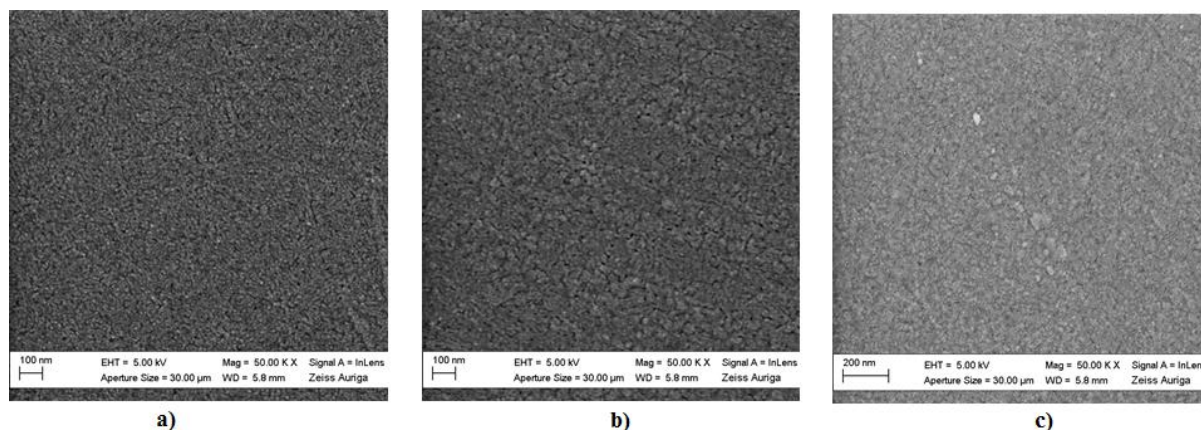


Figura 3.8 - Imagens obtidas por SEM, de amostras de óxido (e-beam 2, taxa de $\sim 1 \text{ \AA}/\text{seg}$), sendo: a) recozimento 1h@500°C, b) recozimento 40min@500°C e c) recozimento 20 min@500°C

Convém também referir que, em termos de controlo da taxa de deposição dos filmes, o sistema de e-beam foi mais eficaz pois, usando o sistema de evaporação térmica resistiva disponível, a taxa mínima lida pelo equipamento era de $0.1 \text{ nm}/\text{seg}$, não se conseguindo ler taxas menores, e não se conseguindo obter taxas maiores (pois a corrente a passar no cadinho já tinha sido levada ao limite máximo).

3.4 Multicamadas metal/óxido de vanádio

Dos resultados apresentados anteriormente, constata-se que o melhor valor de PF obtido foi de cerca de $3 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$, o que é um valor muito baixo para qualquer aplicação prática. Assim, de modo a melhorar as propriedades elétricas do óxido de vanádio, depositou-se uma camada fina de metal (cromo, níquel ou titânio) e depois uma camada mais espessa de óxido de vanádio. Estudou-se a influência da camada metálica nas propriedades termoelétricas dos filmes de óxido de vanádio, bem como a influência de recozimentos, feitos sempre em vácuo. A escolha do recozimento em vácuo deve-se ao facto de ter sido esse tipo de tratamento térmico que originou melhores resultados nas amostras de óxido de vanádio (sem a camada metálica).

A camada metálica foi sempre depositada por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões, enquanto que a camada de óxido foi depositada, quer por evaporação térmica resistiva (evaporadora), quer por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões. Os recozimentos destas amostras foram sempre feitos no sistema de RTA.

3.4.1 Óxido de vanádio depositado por evaporação térmica resistiva

Para cada conjunto de amostras metal/ VO_2 , os melhores resultados termoelétricos encontram-se representados na tabela 3.5, onde se comparam as amostras não recozidas com as amostras que passaram por um tratamento térmico e que apresentaram melhor PF. O estudo completo para cada metal encontra-se em anexo mas será analisado em detalhe nos pontos seguintes.

Tabela 3.5 - Resumo comparativo dos melhores resultados de recozimento das amostras de óxido de vanádio sobre uma camada metálica, em relação às amostras não recozidas (NR), sendo o óxido de vanádio depositado por evap. térmica resistiva, a partir de pós de VO₂, e os metais depositados por e-beam.

	Amostras					
	Cr/VO ₂		Ti/VO ₂		Ni/VO ₂	
Recozimento (RTA)	NR	1h@500°C	NR	5min@500°C	NR	10min@500°C
R (Ω)	59,5	57	110	142	39	13
Condutividade (Ω.m) ⁻¹	2,0x10 ⁵	2,0x10 ⁵	9,0x10 ⁴	7x10 ⁴	2,9x10 ⁵	8,6x10 ⁵
Seebeck (μV/K)	45,17	34,9	27,97	42	-12,01	-17,5
PF (W/(m.K ²))	4,0x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁴	7,0x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁴

3.4.1.1 Filmes de Cr:VO₂

Foram produzidos filmes de Cr:VO₂, com um rácio de 1:2, cuja camada de óxido de vanádio foi depositada por evaporação térmica resistiva, com cerca de 30nm, e a camada de crómio foi depositada por e-beam, com aproximadamente 15nm, sendo a espessura total da amostra 45nm. Os resultados completos encontram-se agrupados na tabela 6.3, em anexo, sendo que os melhores resultados se encontram na tabela 3.5.

Os resultados mostram que a resistência das amostras diminuiu significativamente devido à presença da camada metálica de Cr, comparando com o óxido isolado, e o coeficiente de Seebeck passou a ser positivo, o que significa que os portadores de carga passaram a ser maioritariamente buracos. Para além disso, também o valor do PF aumentou uma ordem de grandeza, tendo-se obtido valores da ordem dos 10⁻⁴W/(m.K²), porque a condutividade elétrica aumentou igualmente uma ordem de grandeza, mostrando que a camada metálica contribuiu com um aumento do número de portadores disponíveis. Estes valores são semelhantes aos de V₂O₅ dopado com Cr já publicados [17]. Este estudo mostrou, ainda, que o tratamento térmico escolhido não contribuiu para melhorar as propriedades termoelétricas dos filmes uma vez que o melhor resultado é o da amostra não recozida que, embora não seja a mais condutora, é a que apresenta o coeficiente de Seebeck maior, levando a um maior PF. Tal facto deve-se, provavelmente, à difusão do Cr pela camada de VO₂, levando à formação de defeitos e também à oxidação do metal. A realização de espectroscopia de eletrões Auger seria uma técnica útil para avaliar a extensão da difusão da camada metálica pela camada de óxido. Para se saber qual seria a amostra com maior ZT, teria de se estudar a condutividade térmica dos filmes, no entanto, tal técnica não existe no local onde este trabalho foi realizado.

3.4.1.2 Filmes de Ti:VO₂

Os filmes de Ti:VO₂ foram produzidos com um rácio de 1:4, tendo a camada de óxido de vanádio 40nm e a de Ti 10 nm. Os resultados da influência do recozimento nas propriedades termoelétricas encontram-se na sua totalidade na tabela 6.4, em anexo, e apenas os resultados correspondentes ao melhor recozimento e às amostras não recozidas estão apresentados na tabela 3.5.

Nas amostras de óxido de vanádio com titânio, há uma grande influência da temperatura e tempo de recozimento nos valores de condutividade, coeficiente de Seebeck e, consequentemente, no valor do PF, que apenas com tratamento térmico supera o PF da camada simples de VO₂.

O valor de S é maximizado quando as amostras são recozidas durante 5 min a 500°C, correspondendo ao único tratamento térmico que permite obter um valor de PF uma ordem de grandeza superior ao da amostra não recozida, $1,23 \times 10^{-4} \text{W}/(\text{m.K}^2)$. O facto do sinal do coeficiente de Seebeck ser positivo indica, mais uma vez, que a camada metálica, neste caso Ti, levou a que os portadores maioritários sejam buracos, no entanto, com o aumento da temperatura há uma tendência para que os eletrões comecem a dominar, o que leva a uma diminuição do valor do S e até a uma inversão do seu sinal. Tal comportamento pode, provavelmente, justificar-se pela difusão do Ti pela camada de óxido, que domina a estrutura para temperaturas mais altas. É ainda importante realçar que valores muito baixos de S têm um erro de leitura superior, pois o potencial termoeletrónico é mais instável, pelo que seria necessário estudar mais amostras para comprovar a inversão de sinal do S.

3.4.1.3 Filmes de Ni:VO₂

O Ni foi outro metal estudado, tendo-se produzido filmes de Ni:VO₂ com um rácio de 1:3.5, tendo o óxido de vanádio 35nm e a camada de Ni 10nm. Os resultados obtidos para as propriedades elétricas e termoeletrónicas, com os diferentes recozimentos efetuados, estão indicados na totalidade na tabela 6.5, em anexo, e os melhores resultados encontram-se na tabela 3.5.

A amostra não recozida tem um coeficiente de Seebeck baixo, possivelmente devido à forte contribuição metálica do Ni, que apesar de contribuir para um aumento da condutividade elétrica, não contribui significativamente para uma melhoria do PF (devido ao baixo valor de S), quando comparado com o resultado da camada simples de VO₂. Todas as amostras de níquel e óxido de vanádio têm como portadores maioritários os eletrões, fazendo a multicamada ter um comportamento do tipo-n (como se constata pelo sinal negativo do S). Para as amostras tratadas termicamente, verificou-se que o recozimento a 500°C, durante 10 min, ainda consegue melhorar o valor da condutividade elétrica e, embora o S não seja o mais elevado, esta condição corresponde ao melhor valor de PF: $2,62 \times 10^{-4} \text{W}/\text{m.K}^2$. Deste conjunto de amostras, também se pode afirmar que o recozimento é sempre benéfico, visto que o valor de PF mais baixo corresponde à amostra não recozida. Para verificar se este comportamento se deve à difusão do Ni pela camada de óxido, consoante a temperatura e tempo, seria necessário realizar, por exemplo, uma espectroscopia de eletrões de Auger.

3.4.2 Óxido de vanádio depositado por e-beam

Como anteriormente apresentado, os filmes de óxido de vanádio depositados por canhão de eletrões apresentam melhores propriedades do que os depositados por evaporação térmica resistiva, razão pela qual se repetiu o estudo da influência do metal no óxido de vanádio, mas agora com o óxido depositado por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões. Assim sendo, produziram-se outros conjuntos de amostras para repetir o estudo da influência do metal, reproduzindo, sempre que possível, as mesmas condições de processo: rácio Metal:VO₂, taxa de deposição e recozimentos. Os melhores resultados termoeletrónicos para as amostras com e sem tratamento térmico são apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Resumo comparativo dos melhores resultados termoelétricos das amostras de óxido de vanádio sobre uma camada metálica recozidas, em relação às amostras não recozidas (NR), sendo o óxido de vanádio e os metais depositados por e-beam.

	Amostras					
	Cr/VO ₂		Ti/VO ₂		Ni/VO ₂	
Recozimento (RTA)	NR	20min@500°C	NR	20min@600°C	NR	10min@500°C
R (Ω)	60	33	1,2k	263	818	34
Condutividade ($\Omega.m$)-1	$8,0 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^4$	$5,1 \times 10^4$	$7,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^5$
Seebeck ($\mu V/K$)	30	39,8	-2,7	9,8	-11,5	-18,7
PF (W/(m.K ²))	$7,2 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-8}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-5}$

3.4.2.1 Filmes de Cr:VO₂

Os filmes de Cr:VO₂ foram produzidos com um rácio de 1:5, com ambos os filmes depositados por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões. O estudo completo está apresentado em anexo na tabela 6.6 e apenas os melhores resultados estão visíveis na tabela 3.6.

O estudo efetuado mostra que estas amostras de Cr:VO₂ apresentam valores de S ligeiramente inferiores ao do VO₂ depositado com a mesma técnica (comparar com tabela 3.3), o que se justifica pela introdução do Cr metálico. Esta diminuição de S só não se verifica nas amostras de Cr:VO₂ recozidas a 500°C durante 20 min (presente na tabela 3.6), que apresentam valores de S similares às de VO₂ recozidas à mesma temperatura (tabela 3.3) e uma maior condutividade elétrica (uma ordem de grandeza superior), devido à presença do metal. Assim sendo, conclui-se que a presença do filme de crómio antes do filme de VO₂, num rácio de 1:5, e posterior recozimento a 500°C durante 20 min, levou a um aumento do PF por uma ordem de grandeza, alcançando o valor de 2×10^{-4} W/m.K².

Ao contrário das amostras em que o VO₂ foi depositado por evaporação térmica resistiva, por e-beam é necessário efetuar tratamento térmico para superar os resultados termoelétricos da camada única de óxido de vanádio, mas o PF otimizado nos dois casos de Cr:VO₂ (com VO₂ por evaporação térmica ou por e-beam) é muito semelhante.

3.4.2.2 Filmes de Ti:VO₂

A influência do titânio no óxido de vanádio foi estudada com os filmes produzidos num rácio Ti:VO₂ de 1:2, a uma taxa de 0,5Å/seg, e que estão indicados na sua totalidade em anexo, na tabela 6.7 e resumidos na tabela 3.6 (apenas o melhor resultado com tratamento térmico e sem tratamento térmico).

O estudo efetuado mostra claramente que as amostras produzidas com um filme de Ti por baixo do filme de VO₂ depositado por e-beam não apresentam propriedades termoelétricas significativas, o que talvez se deva ao facto de a espessura do óxido de vanádio ter sido tão baixa. De qualquer forma, para estas temperaturas de recozimentos, os filmes de Ti:VO₂ com o óxido depositado por evaporação térmica resistiva (tabela 3.6) também não apresentavam propriedades termoelétricas relevantes, apesar de sem recozimento se ter verificado um S superior ao destas amostras. Estes resultados são

considerados inconclusivos e mais amostras teriam de ser depositadas para confirmar a influência dos parâmetros de processo e a existência de propriedades termoeleétricas.

3.4.2.3 Filmes de Ni:VO₂

Relativamente ao estudo com Ni, foram produzidos filmes de Ni:VO₂ com um rácio de 1:4, sendo a espessura de óxido de vanádio 65nm e a de Ni 16nm, perfazendo uma espessura total de 81nm. Os resultados obtidos para diferentes tratamentos térmicos estão indicados na totalidade em anexo, na 6.8, apresentando-se apenas os melhores resultados na tabela 3.6.

Estas amostras de Ni:VO₂ com óxido depositado por e-beam não apresentam melhorias, nem em termos de S, nem de condutividade elétrica, quando comparadas com as amostras produzidas com VO₂ depositado por evaporação térmica resistiva (visíveis na tabela 3.6), pelo que não existe nenhuma vantagem em depositá-las desta forma.

De qualquer forma, os difratogramas das amostras de VO₂ com níquel, correspondentes aos tratamentos térmicos 20min a 500°C e 60min a 600°C, estão apresentados na figura 3.9, pois foi possível medir estas amostras utilizando uma configuração rasante em vez da habitual configuração Bragg-Brantano. Com a configuração rasante é possível medir com maior precisão a intensidade dos filmes finos, pois a contribuição do substrato é muito mais reduzida. Utilizando esta configuração, foi possível verificar que estas amostras de Ni:VO₂ apresentam fases de V₂O₃ romboédrico e não de VO₂. Como se pode verificar pelo gráfico, ambas as amostras apresentam os mesmos picos, embora com intensidades diferentes. Os dois picos a 41,4° e 44,5° correspondem ao metal, enquanto os restantes picos correspondem a trióxido de vanádio (V₂O₃) romboédrico, 24,4° (012), 33,3°(104), 36,3° (110) e 54,3° (116). Estes resultados levam a concluir que o VO₂ depositado e recozido a temperaturas de 500 e 600°, em vácuo, está na forma de V₂O₃ e não VO₂. Por outro lado, parece não haver formação de liga, provavelmente o Ni e V₂O₃ estão em fases separadas.

Idealmente, esta configuração teria sido utilizada para medir todas as amostras por forma a melhor se compreender os diferentes resultados obtidos para os diferentes tratamentos térmicos e diferentes sistemas de deposição do VO₂, no entanto, por constrangimentos de equipamento, tal não foi possível.

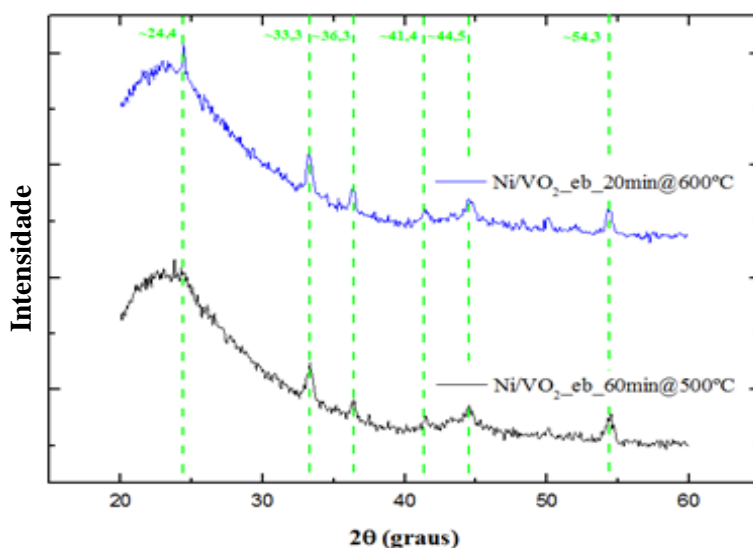


Figura 3.9 - Influência do recozimento na cristalinidade de amostras de VO₂/Ni.

3.5 Elementos termoelétricos de óxido de vanádio e grafeno

De modo a avaliar outros possíveis caminhos de investigação, foram também produzidos filmes a partir de suspensões de pó de dióxido de vanádio com pó de óxido de grafeno, diluídos em água desionizada.

Foram produzidas suspensões com concentrações de VO₂/grafeno de 25%/75%, 50%/50% e 75%/25%, que, depois de sonicadas, foram depositadas em substratos de acetato, utilizando a técnica de *drop-casting*.

Na figura 3.10, apresenta-se uma fotografia do filme feito a partir da solução com igual proporção VO₂/grafeno. A suspensão depositada num folha A4 de acetato apresenta uma maior homogeneidade numa zona de cerca de 8cm de diâmetros (círculo verde). Situação semelhante para o filme com maior percentagem de VO₂.

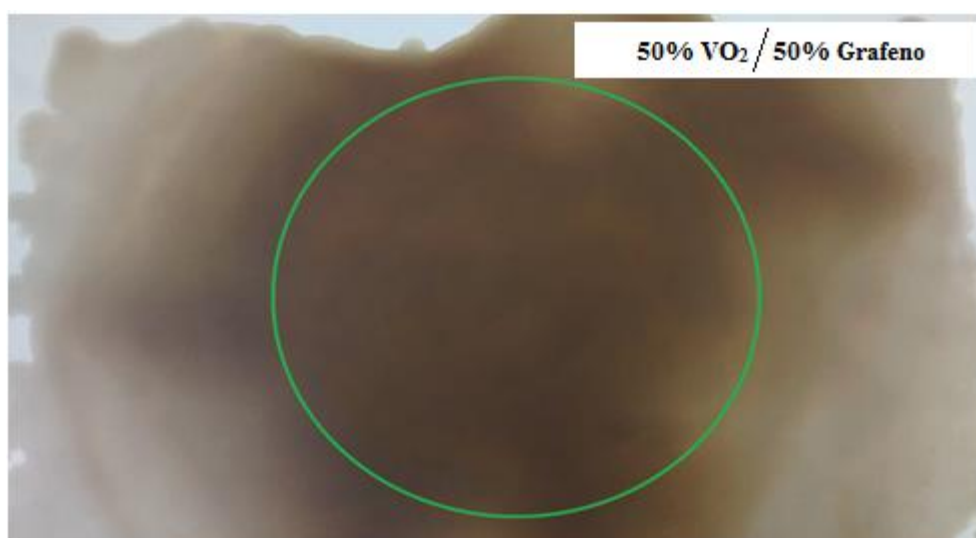


Figura 3.10 - Filme feito a partir da solução de VO₂/grafeno, 50%/50%

O filme que continha maior percentagem de grafeno, ilustrado na figura 3.11, não foi estudado, pois não apresentava nenhuma zona suficientemente homogênea.



Figura 3.11 - Filme feito a partir da solução de VO₂/grafeno, 75%/50%

Nestes filmes, a espessura não foi possível de medir, pois a agulha do perfilômetro arrastava consigo o material e a leitura não era perceptível, o que impede o cálculo do PF, por não ser possível calcular a condutividade elétrica com precisão.

Os contatos destas amostras foram feitos com fita de carbono (porque, devido à suas características morfológicas, não era funcional depositar contatos de filmes finos), para serem avaliadas em termos de resistência elétrica e coeficiente de Seebeck. Os resultados obtidos das amostras sujeitas ao feixe de Laser estão indicados na tabela 3.13.

Tabela 3.6 - Resultados da resistência elétrica e do coeficiente de Seebeck para diferentes conjuntos de parâmetros do laser de redução

ID	% (VO ₂ /Graf)	Nº Passagens	Potência (%)	Velocidade (%)	R (Ω)	S (μV/K)
17	50/50	0	0	0	-	-
3		1	6	40	-	-
4		1	6	40	-	-
9		1	6	50	3k	22,16
26		2	6	50	5M	-
1		1	5	50	700	3,76
2		1	5	50	750	4,69
10		1	5	40	5k	13,89
24		2	5	40	-	-
16		1	4	40	-	-
5		1	4	35	800	2,33
15		2	4	35	1,1k	11,03
11		1	4	30	5k	20,66
14		2	4	30	300k	!
13		1	4	25	10k	19,82
18	75/25	1	6	40	4k	14,74
6		1	6	35	-	-
7		1	6	50	100k	20,89
19		1	5	50	2,7k	0,48
8		1	5	40	80k	29,32
20		2	5	40	60k	26,49



Figura 3.12 - Amostras com contatos

Os resultados apresentados mostram claramente que a velocidade de varrimento e a potência do Laser afetam significativamente os valores de resistência e Seebeck das amostras, sendo que as amostras mais condutoras apresentam um Seebeck muito baixo. No entanto, foi possível encontrar um conjunto de parâmetros que levassem a uma resistência de 1 a 5kΩ.

Também o aspeto visual das amostras se foi mostrando diferente, dependendo dos parâmetros de redução utilizados, ver figura 3.12.

O coeficiente de Seebeck, sempre que foi possível de medir, apresentou valores positivos, i.e., o grafeno promove o óxido de vanádio a tipo-p. Nos casos em que a resistência elétrica era muito alta ou demasiado instável, as medidas termoelétricas não foram apresentadas.

Este estudo preliminar mostra que há um toda uma nova área a explorar na conjugação de pós de VO_2 e óxido de grafeno e que cujo estudo será continuado em trabalhos futuros.

4 Conclusões e perspectivas futuras

Devido ao seu funcionamento, os materiais termoelétricos são amigos do ambiente por conseguirem aproveitar calor desperdiçado para o ambiente, sem libertarem gases ou produtos químicos [8]. No entanto, muitos dos materiais TE são tóxicos, o que contraria a sustentabilidade da sua utilização. Por isso, este trabalho teve como objetivo principal avaliar as propriedades termoelétricas de filmes finos à base de óxidos de vanádio, porque estes são materiais não tóxicos e relativamente abundantes no nosso planeta.

Uma das vantagens dos óxidos metálicos, para além da sua baixa toxicidade e elevada abundância, é o facto de as suas propriedades poderem ser modeladas através de mudanças na sua estrutura e composição química.

Foram depositados filmes de óxido de vanádio e óxido de vanádio com metal (crómio, níquel e titânio), através de dois tipos de evaporação térmica. Após deposição, efetuada sem aquecimento do substrato, as amostras foram recozidas, seguindo diferentes metodologias, de modo a estudar a influência de tratamentos térmicos nas propriedades termoelétricas.

Em relação às amostras de óxido de vanádio (sem camada metálica), o melhor valor de PF encontrado foi de $2,89 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$, correspondente a um filme depositado por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões, com uma taxa de $1 \text{ Å}/\text{seg}$, e recozido $1 \text{ h}@500^\circ\text{C}$, em vácuo, com $S = -40,45 \mu\text{V}/\text{K}$. No entanto, o maior S foi de $-386 \mu\text{V}/\text{K}$, num amostra depositada por evaporação térmica resistiva e recozida $2 \text{ h}@500^\circ\text{C}$, ao ar. Concluiu-se que o óxido de vanádio sozinho não apresenta propriedades termoelétricas que permitam aplicações práticas, a não ser, por exemplo, em sensores de temperatura, onde o que interessa é ter um S elevado, não sendo a resistividade elétrica muito importante.

Quanto aos filmes de óxido de vanádio com metal, estes foram recozidos em vácuo por ter sido a condição que maximizou as propriedades do VO_2 . Dos metais utilizados, o titânio e o crómio inverteram o sinal do óxido, passando o conjunto a ser do tipo-p, enquanto que com níquel continuava a ser do tipo-n. No geral, a presença da camada metálica fez aumentar a condutividade elétrica, como se esperava tendo em conta estudos anteriores [18] e o recozimento dos filmes contribuiu para o aumento do PF (excepto para o Cr:VO_2 , depositado por evaporação térmica resistiva), sendo importante realçar que, para temperaturas demasiado elevadas, essa melhoria desaparece. Os recozimentos ideais não ultrapassaram os 20 min, 500°C . O melhor PF foi então encontrado numa amostra de óxido de vanádio com crómio, sem qualquer recozimento, apresentando um $S = +45,17 \mu\text{V}/\text{K}$ e $\text{PF} = 3,97 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{m.K}^2$. Este resultado é bastante semelhante aos valores obtidos em estudos anteriores com $\text{Cr:V}_2\text{O}_5$ [18], mas agora usando pó de VO_2 .

Na tabela 4.1, mostram-se os melhores resultados obtidos com os diferentes materiais e processamentos.

É importante realçar que os contatos metálicos de alumínio mostraram uma fraca adesão ao filme, pois riscavam com as pontas de prova durante as caracterizações, o que impossibilitou fazer um estudo de durabilidade das amostras, que seria interessante avaliar num estudo futuro.

Em relação aos elementos de VO_2 :grafeno, conclui-se que os filmes fabricados são do tipo-p, pois os valores medidos do coeficiente de Seebeck foram sempre positivos, ainda que um pouco baixos (inferiores a $30 \mu\text{V}/\text{K}$), mas deixando portas abertas para próximos estudos, sendo que um dos pontos a melhorar será a uniformidade dos filmes.

Tabela 4.1 - Resumos dos melhores resultados obtidos

Filme	Técnica deposição do VO ₂	Melhores resultados TE S (μV/K) e PF (W/(m.K ²))	Tratamentos térmicos
VO ₂	evaporadora	S=-386, PF=4.86x10 ⁻⁷	recozimento no forno, 2h@500°C
	e-beam (rate 1Å/s)	S=-40, PF=2.9x10 ⁻⁵	recozimento RTA, 60min 500°C
Cr:VO ₂	evaporadora	S=45, PF=3.97x10 ⁻⁴	sem recozimento
	e-beam (rate 1Å/s)	S=39, PF=2.3x10 ⁻⁴	recozimento RTA, 20min@500°C
Ti:VO ₂	evaporadora	S=42, PF=1.2x10 ⁻⁴	recozimento RTA, 5min@500°C
	e-beam	-	-
Ni:VO ₂	evaporadora	S=-17, PF=2.6x10 ⁻⁴	recozimento RTA, 10min@500°C
	e-beam	S=-18, PF=6.4x10 ⁻⁵	recozimento RTA, 10min@500°C

4.1 Perspetivas futuras

Como este trabalho teve limites temporais e de recursos, não foi possível realizar determinados estudos considerados importantes. Assim, segue uma lista de sugestões para trabalho futuro:

- experimentar depositar os filmes de óxido através de outras técnicas, como a pulverização catódica e a *flash-deposition* [6], de modo a perceber se a homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes melhora, relativamente às técnicas de evaporação térmica estudadas;

- recozer os filmes em diferentes atmosferas (gás verde, azoto) e completar o estudo de recozimentos no forno, ao ar;

- utilizar um sistema de deposição que permita o aquecimento do substrato durante a mesma, para que a cristalização dos filmes possa acontecer a temperaturas mais baixas, diminuindo o gasto energético e tempo do processamento;

- aumentar a percentagem de amostras analisadas por DRX e SEM, para ir acompanhando as mudanças estruturais devidas aos parâmetros de deposição e recozimentos efetuados;

- avaliar a transmitância das amostras e tentar produzir dispositivos transparentes;

- medir a condutividade em função da temperatura para aferir o tipo de comportamento das multicamadas (metálico ou semicondutor);

- estudar o tipo de contato metálico utilizado nas amostras, i.e, experimentar vários materiais e analisar a sua aderência ao filme e a sua influência nos resultados elétricos e termoelétricos;

- fazer um estudo de durabilidade das amostras, ou seja, fazer medições das propriedades elétricas e termoelétricas dos filmes, ao longo do tempo;

- medir a condutividade térmica dos filmes, para a determinação da figura de mérito ZT e melhor comparação de propriedades TE entre amostras;

- usar substratos poliméricos que permitam produzir dispositivos flexíveis depositando os filmes que não necessitam de tratamento térmico;

- produzir filmes de VO₂:grafeno em substratos que possibilitem um estudo de recozimentos, visto que neste trabalho o substrato utilizado foi o acetato, o que não permitiu tratamentos térmicos;

- medir a espessura destes filmes, para calcular a condutividade elétrica e, consequentemente, o seu Power Factor.

5 Referências bibliográficas

- [1] CHEN, A. [et. al.] - Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators. *J. Micromechanics Microengineering*. Vol. 21, nº. 10 (Out. 2011). p. 104006.
- [2] LI, J. ; CHEUNG AU YEUNG, T. ; HIN KAM, C. - Influence of electron scatterings on thermoelectric effect. *J. Applied Physics*. Vol. 112, nº. 3 (2012). p. 034306.
- [3] *Brief History of Thermoelectrics*. [Consult. 20 Jan 2014]. Disponível online em: <http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/history.html>.
- [4] WAGNER, M. - *Simulation of Thermoelectric Devices*. Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2007.
- [5] *Thermoelectric Effects-Physical Approach*. [Consult. 19 Jan 2014]. Disponível online em: <https://nanohub.org/resources/11747>.
- [6] GOLDSMID, H. J. - *Introduction to Thermoelectricity*. Springer, 2010.
- [7] SILVA, J. M. - *Aproveitamento de energia residual do processo de geração fotovoltaica, utilizando termoeletricidade*. Universidade de Taubaté, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [8] HAN, C. ; LI, Z. ; DOU, S. - Recent progress in thermoelectric materials, *Chinese Sci. Bull.*. Vol. 59, nº. 18 (Mar. 2014). p. 2073–2091.
- [9] TRITT, T. M. ; SUBRAMANIAN, M. A. - Thermoelectric Materials , Phenomena , and Applications : A Bird's Eye View. *MRS Bulletin*. Vol. 31 (Mar. 2006).
- [10] DEWAN, A. [et. al.] - Alternative power sources for remote sensors: A review. *J. Power Sources*. Vol. 245 (Jan. 2014). pp. 129–14.
- [11] SANTOS, J. R. L. - *Produção e desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais termoeletricos*. FCT-UNL, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [12] SNYDER, E. S. ; TOBERER, G.J. - Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. Vol. 7 (2008). pp. 105–114.
- [13] GUO, C. X. [et. al.] - Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices. *Angewandte Chemie. Int. Ed. Engl.* Vol. 49, nº. 17 (Abr. 2010). pp. 3014–3017.
- [14] WU, F. [et. al.] - Seebeck and magnetoresistive effects of Ga-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. Vol. 255, nº. 21 (Ago. 2009). pp. 8855–8859.
- [15] BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. - Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray-pyrolysis technique *Solid State Sciences*. Vol.11, nº.1 (Jan. 2009). p. 233-239.
- [16] LAZARO, E. [et. al.] - *Thermoelectric Organics – Final report*. Department of the Army U.S. Army Research Office, Jun 1998.

- [17] LOUREIRO, J. [et al] - Transparent AZO thin films with enhanced thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*. N°. 18 (2014). p. 6649–6655
- [18] LOUREIRO, J. [et al] - Nanostructured p-type Cr/V2O5 thin films with boosted thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 2, n°. 18 (2014). p. 6456.
- [19] VAQUEIRO, P. ; POWELL, A. V. - Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 20, n°. 43 (2010). p. 9577.
- [20] IWANAGA, S. [et. al.] - Thermopower and electrical conductivity of sodium-doped V₂O₅ thin films. *Journal of Applied Physics*. Vol. 101, n°. 12 (2007). p. 123709.
- [21] *Das Magazin fur Innovationen*. [Consult. 07 Jul 2014]. Disponível online em: <http://www.land-der-erfinder.ch/?tag=greenteg-gmbh>.
- [22] GONÇALVES, L. M. [et. al.] - Fabrication of flexible thermoelectric microcoolers using planar thin-film technologies. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. Vol. 17, n°. 7 (Jul. 2007). pp. S168–S173.
- [23] DRESSELHAUS, M. S. [et. al.] - New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*. Vol. 19, n°. 8 (Apr. 2007). pp. 1043–1053.
- [24] RODRIGUES, M. A. - *Síntese de suspensões de óxido de grafeno e sua utilização na produção de filmes condutores de grafeno*. FCT-UNL, 2013. Dissertação de Mestrado
- [25] LOUREIRO, J. [et al] - Thermoelectric properties of V2O5 thin films deposited by thermal evaporation. *Appl. Surf. Sci.*. Vol. 282 (2013). p. 590–594.

6 Anexos

Tabela 6.1 - Parâmetros de deposição utilizados nas amostras com a camada óxida depositada por evaporação térmica resistiva (evaporadora)

	Amostras	Ti_VO ₂ _evap	Ni_VO ₂ _evap	Cr_VO ₂ _evap	VO ₂ _1 _evap	VO ₂ _2 _evap	VO ₂ _3 _evap
Óxido	Equipam.	evaporadora			evaporadora		
	Material	VO ₂			VO ₂		
	Pi (mbar)	5,0 x10 ⁻⁷ – 2,50x10 ⁻⁶			4,0 x10 ⁻⁷ - 1,80x10 ⁻⁶		
	Pf (mbar)	1,20-3,60 x10 ⁻⁵			1,30-2,10 x 10 ⁻⁵		
	Corrente (A)	100-140			130-140		
	Taxa (Å/seg)	~0,1			~0,1		
	Espessura (nm)	40	35	29	25	42	7
Metal	Equipam.	e-beam 1					
	Material	Ti	Ni	Cr			
	Pi (mbar)	2,50 x10 ⁻⁶	1,40 x10 ⁻⁶	1,00 x10 ⁻⁶			
	Pf (mbar)	2,30 x 10 ⁻⁵	4,20 x 10 ⁻⁶	1,40 x 10 ⁻⁶			
	Corrente (A)	0,05	0,07	0,03			
	Taxa (nm/seg)	~0,1	~0,03	~0,15			
	Espessura (nm)	11	10	15			

Tabela 6.2 - Parâmetros de deposição utilizados nas amostras com a camada óxida depositada por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões (e-beam 2)

	Amostras	Ni_VO ₂ _eb	Cr ₁₀ _VO ₂ _eb	Cr ₅ _VO ₂ _eb	Ti_VO ₂ _r=0,5 _eb	Ti_VO ₂ _r=1 _eb	VO ₂ _r=0,5 _eb	VO ₂ _r=1 _eb
Óxido	Equipam.	e-beam 2					e-beam 2	
	Material	VO ₂					VO ₂	
	Pi (mbar)	2,00 x10 ⁻⁶	5,00 x10 ⁻⁶	5,00 x10 ⁻⁶	2,80 x10 ⁻⁶	2,70 x10 ⁻⁶	2,30 x10 ⁻⁶	6,10 x10 ⁻⁶
	Pf (mbar)	4,00 x10 ⁻⁵	5,80 x10 ⁻⁶	5,80 x10 ⁻⁶	4,60 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	5,00 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵
	Corrente (A)	30-33	23-27	22-28	10-18	15-25	20-22	23-26
	Taxa (Å/seg)	~1			~0,5	~1	~0,5	~1
	Espessura (nm)	64,5	86,8	74	25	40	70,9	73,8
Metal	Equipam.	e-beam 1						
	Material	Ni	Cr	Cr	Ti			
	Pi (mbar)	9,50 x10 ⁻⁶	6,00 x10 ⁻⁶	9,50 x10 ⁻⁶	~0,08	12		
	Pf (mbar)	!	2,40 x10 ⁻⁶	1,00 x10 ⁻⁵	2,30 x10 ⁻⁶	2,30 x10 ⁻⁶		
	Corrente (A)	0,08 A	0,035	0,08 A	1,00 x10 ⁻⁶	1,00 x10 ⁻⁶		
	Taxa (nm/seg)	~0,03	~0,04	~0,15	0,06	0,06		
	Espessura (nm)	16	17,5	15,5	0,08	0,08		

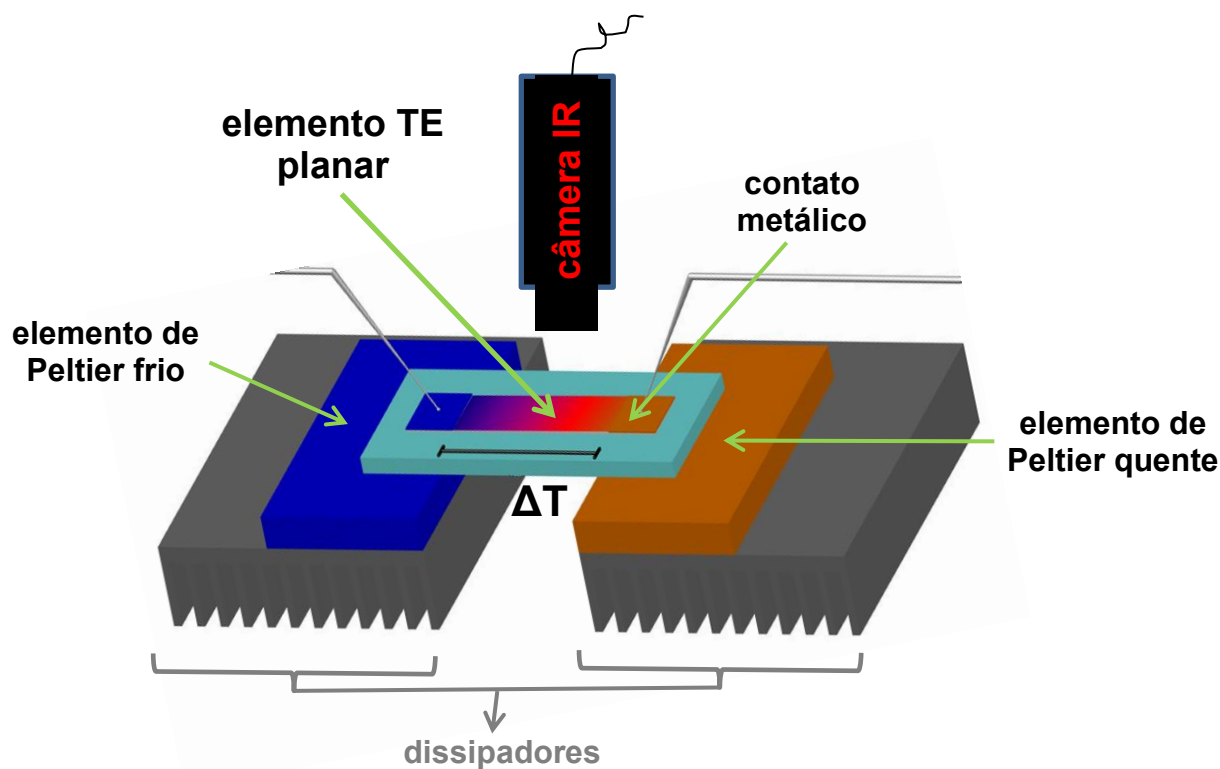


Figura 6.1 - Esquema ilustrativo do *set-up* utilizado na medição do potencial de Seebeck

Tabela 6.3 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com crómio, com o óxido de vanádio depositado por evap. térmica resistiva, a partir de pós de VO₂, e Cr depositado no e-beam

	Amostras					
	Cr_VO ₂ _NR	Cr_VO ₂ _A	Cr_VO ₂ _B	Cr_VO ₂ _C	Cr_VO ₂ _D	Cr_VO ₂ _E
Recozimento (RTA)	NR	5min @400°C	5min @500°C	10min @500°C	20min @500°C	1h @500°C
R (Ω)	59,5	300	199	67	130	57
Condutividade (Ω.m)⁻¹	1,95x10 ⁵	3,86x10 ⁴	5,82x10 ⁴	1,73x10 ⁵	8,90x10 ⁴	2,03x10 ⁵
Seebeck (μV/K)	45,17	40,48	40,38	30,26	37,8	34,9
PF (W/(m.K²))	3,97x10 ⁻⁴	6,32x10 ⁻⁵	9,48x10 ⁻⁵	1,58x10 ⁻⁴	1,27x10 ⁻⁴	2,47x10 ⁻⁴

Tabela 6.4 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com titânio, com o óxido de vanádio depositado por evaporação térmica resistiva e Ti no e-beam1

	Amostras						
	Ti_VO ₂ _NR	Ti_VO ₂ _A	Ti_VO ₂ _B	Ti_VO ₂ _C	Ti_VO ₂ _D	Ti_VO ₂ _E	Ti_VO ₂ _F
Recozimento (RTA)	NR	5min @400°C	5min @500°C	10min @500°C	20min @500°C	1h @500°C	20min @600°C
R (Ω)	110	1100	142	3250	17000	10000	28700
Condutividade (Ω.m)⁻¹	9,00x10 ⁴	9,00x10 ³	6,97x10 ⁴	3,05x10 ³	5,82x10 ²	9,90x10 ²	3,45x10 ²
Seebeck (μV/K)	27,97	21,48	42	4,52	12	6,4	-4,6
PF (W/(m.K²))	7,00x10 ⁻⁵	4,15x10 ⁻⁶	1,23x10 ⁻⁴	6,22x10 ⁻⁸	8,39x10 ⁻⁸	4,06x10 ⁻⁸	7,30x10 ⁻⁹

Tabela 6.5 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio com níquel, com um rácio de Ni:VO₂ de 1:3,5

	Amostras						
	Ni_VO ₂ _NR	Ni_VO ₂ _A	Ni_VO ₂ _B	Ni_VO ₂ _C	Ni_VO ₂ _D	Ni_VO ₂ _E	Ni_VO ₂ _F
Recozimento (RTA)	NR	5min @400°C	5min @500°C	10min @500°C	20min @500°C	1h @500°C	20min @600°C
R (Ω)	39	174	89	13	24	33	191
Condutividade (Ω.m)⁻¹	2,85x10 ⁵	6,39x10 ⁴	1,25x10 ⁵	8,55x10 ⁵	4,63x10 ⁵	3,37x10 ⁵	5,82x10 ⁴
Seebeck (μV/K)	-12,01	-27,12	-26,72	-17,5	-20,4	-21,3	-30
PF (W/(m.K²))	4,11x10 ⁻⁵	4,70x10 ⁻⁵	8,91x10 ⁻⁵	2,62x10 ⁻⁴	1,93x10 ⁻⁴	1,53x10 ⁻⁴	5,24x10 ⁻⁵

Tabela 6.6 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) e crómio, com um rácio de 1:5 (88nm de VO₂ e 18nm de Cr)

	Amostras					
	Cr_VO ₂ _NR	Cr_VO ₂ _1#	Cr_VO ₂ _2#	Cr_VO ₂ _3#	Cr_VO ₂ _4#	Cr_VO ₂ _5#
Recozimento (RTA)	NR	10min@500°C	20min@500°C	1h@500°C	20min@600°C	1h@400°C
R (Ω)	60	40,5	33	70	72	18,2
Condutividade (Ω.m)⁻¹	7,99x10 ⁴	1,18x10 ⁵	1,45x10 ⁵	6,85x10 ⁴	6,66x10 ⁴	2,63x10 ⁵
Seebeck (μV/K)	30	33	39,8	17	21,5	16,1
PF (W/(m.K²))	7,19x10 ⁻⁵	1,29x10 ⁻⁴	2,30x10 ⁻⁴	1,98x10 ⁻⁵	3,08x10 ⁻⁵	6,83x10 ⁻⁵

Tabela 6.7 – Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) com titânio, a uma taxa de 0,5Å/seg, e uma espessura de 25nm de VO₂ e 12nm de Ti.

	Amostras		
	Ti_r=0,5_NR	Ti_r=0,5_3#	Ti_r=0,5_4#
Recozimento (RTA)	NR	1h@500°C	20min@600°C
R (Ω)	1,2k	465	263
Condutividade (Ω.m)⁻¹	1,13x10 ⁴	2,91x10 ⁴	5,14x10 ⁴
Seebeck (μV/K)	-2,72	9	9,8
PF (W/(m.K²))	8,33x10 ⁻⁸	2,35x10 ⁻⁶	4,93x10 ⁻⁶

Tabela 6.8 - Resumo dos resultados das amostras de óxido de vanádio (e-beam2) com níquel, com um rácio de Ni:VO₂ de 1:4

	Amostras					
	Ni_NR	Ni_1#	Ni_2#	Ni_3#	Ni_4#	Ni_5#
Recozimento (RTA)	NR	10min@500°C	20min@500°C	1h@500°C	20min@600°C	1h@400°C
R (Ω)	818	34	29	22,2	22,3	35
Condutividade (Ω.m)⁻¹	7,62x10 ³	1,83x10 ⁵	2,15x10 ⁵	2,81x10 ⁵	2,80x10 ⁵	1,78x10 ⁵
Seebeck (μV/K)	-11,5	-18,7	-14,5	-11,7	-9,2	-9,6
PF (W/(m.K²))	1,01x10 ⁻⁶	6,41x10 ⁻⁵	4,52x10 ⁻⁵	3,84x10 ⁻⁵	2,37x10 ⁻⁵	1,64x10 ⁻⁵